Die

Bestimmung relativer Mengen assimilierbarer Pflanzennährstoffe im Boden mittels Kohlensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Grossherzogl. Mecklenb.

Landes-Universität zu Rostock

vorgelegt von

Emil Christmann

aus Stavenhagen i. M.

ROSTOCK.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1903.

Referent: Professor Dr. **Heinrich.**

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Ökonomierat Prof. Dr. Heinrich

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Inhalts-Angabe.

A. Einleitung: Geschichte und Bedeutung der Bodenanalyse.

B. Versuchsanstellung zur Ermittelung relativer Mengen assimilierbarer Pflanzennährstoffe im Boden mittels Kohlensäure.

I. Voruntersuchungen über das Löslichkeitsvermögen des kohlensäurehaltigen Wassers:

1) für Thomasmehl,
2) für chemisch reinen kohlensauren Kalk,
3) für die in Frage kommenden Kalkphosphate:
   a) das Monocalciumphosphat,
   b) das Bicalciumphosphat,
   c) das Tricalciumphosphat,
   d) das Tetracalciumphosphat,
4) für das Ferriphosphat.
5) Bodenerschöpfungsversuche an Pflanzennährstoffen mittels kohlensäurehaltigen Wassers.
6) Bodenextraktionsversuche mittels Kohlensäure und Humussäure.
7) Schlussfolgerungen aus den Vorversuchen.

II. Praktischer Teil.

Specielle Versuche zur Ermittelung relativer Mengen assimilierbarer Pflanzennährstoffe im Boden mittels Kohlensäure.

1) Vorbereitende Arbeiten zur Ermittelung
   a) des günstigsten atmosphärischen Druckes,
   b) der günstigsten Substanz- und Flüssigkeitsmengen,
   c) der günstigsten Zeitdauer der Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers auf die Bodenprobe.
2) Beschreibung und Ausführung der Kohlensäure-Methode.
3) Ihre Anwendung auf bekannte Versuchsböden zur Ermittelung der Wertzahlen.

C. Schluss: Zusammenfassendes Ergebnis.

D. Nachtrag: Bestimmung des leicht assimilierbaren Stickstoffs im Boden.

Einleitung.

Die Anschauung über die Bedeutungslosigkeit der Aschenbestandteile für die Pflanzen war im Anfange des vergangenen Jahrhunderts die herrschende, bis ums Jahr 1837 Sprengel diese irrige Ansicht zu wiederlegen suchte und mit grosser Bestimmtheit seine Anschauung über die Bedeutung der Aschenbestandteile für eine Anzahl derselben in seiner „Bodenkunde“ [1] hervorhob. Noch deutlicher drückte er sich 2 Jahre später in seiner „Lehre vom Dünger“ [2] über seine Ansicht von der Ernährung der Pflanzen aus.

Aber sowohl sein erster, wie auch dieser Ausspruch, scheinen verhältnismässig wenig Beachtung gefunden zu haben, und so war es denn Liebig [3] vorbehalten, der eigentliche Gründer der neuen Ernährungslehre der sog. Mineraltheorie zu werden, die in der Folge einen so bedeutenden Einfluss auf die Theorie des landwirtschaftlichen Pflanzenbaues ausüben sollte. In der Erkenntnis dieser wichtigen Tatsache, dass zur Entwickelung jeder Pflanze gewisse unorganische Bestandteile erforderlich sind, hat gleichzeitig die Bodenanalyse ihren Ursprung, von der vor allen Sprengel und Liebig sehr bald Aufschluss über den Nährstoffvorrat im Boden zu erhalten hofften.

[1] Vergl. „Die Bodenkunde“ von C. Sprengel, Leipzig 1837.
[2] Vergl. „Lehre vom Dünger“ von C. Sprengel, Leipzig 1839.
[3] Vergl. Liebig: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur u. Physiologie. 1840.

Allein bald musste man einsehen, dass die auf die Bodenanalyse gesetzten Hoffnungen sich nicht erfüllten, und dass man durch eine Extraktion des Bodens mittels starker Säuren keine den tatsächlichen Verhältnissen entsprechende Vorstellung von der chemischen Beschaffenheit des Bodens erhalten konnte.

Den Grund hierfür vermochte man freilich zunächst nicht einzusehen, und erst Ende der fünfziger Jahre konnte ihn Liebig nach rastlosen Bemühungen darin erkennen, dass die chemische Beschaffenheit eines Bodens nicht nur bedingt ist durch die Art und das gegenseitige Verhältnis der Bestandteile, sondern auch durch den Löslichkeitszustand und die Bindungsweise derselben.[1]

Die Pflanzennährstoffe, welche der Boden enthält, muss man also unterscheiden in solche, welche den Pflanzen direkt zugänglich (assimilationsfähig) sind und in solche, welche ihnen erst durch langwierige Verwitterungsprozesse assimilationsfähig werden können. Dies übersah man früher, und so glaubte man einen Boden chemisch genügend charakterisiert zu haben, wenn man die Gesamtmengen an Pflanzennährstoffen bestimmte, welche er überhaupt enthält. Nun aber kann ein Boden sehr reich sein an Pflanzennährstoffen, wenn sich dieselben jedoch in einer zu festen Verbindung befinden, so hat die Pflanze, welche auf ihm angebaut wird, keinen Vorteil davon, und es lohnt, trotz des absolut hohen Gehaltes an Nährstoffen, gar noch eine Mineralstoffdüngung mancher Art.

Wenn daher aus vorgenannten Gründen die direkte Analyse des Bodens mittels Salzsäure keinen Aufschluss über den Vorrat an assimilierbaren Nährstoffen geben konnte, abgesehen von dem Falle, dass dem Boden der eine oder andere Nährstoff gänzlich fehlte, so mussten die Erfahrungen Sprengels und Liebigs über die Abhängigkeit des

---

[1] Vergl. Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur u. Physiologie von J. v. Liebig. Spätere Auflagen.

Mineralstoffgehalts der Pflanzen von dem Mineralstoffgehalt des Bodens dahin führen, die Analysen der Pflanzen selber zu benutzen, um Aufschluss über den assimilierbaren Nährstoffgehalt des Bodens zu erhalten.

An solchen Versuchen hat es auch nicht gefehlt. A. Weinhold veröffentlichte 1864 Untersuchungen „Über die Übereinstimmung oder Zusammensetzung von Pflanzenaschen und derjenigen des Bodens". Hellriegel wies 1869 darauf hin, wie man durch die Analyse der Ernteprodukte Aufschluss über die im Boden vorhandenen aufnehmbaren Pflanzennährstoffe erlangen könnte, und später führte A. Emmerling „Untersuchungen über den Einfluss der Bodenbeschaffenheit auf die Zusammensetzung von Heu" aus.

Warum alle diese Versuche zu keiner Methode zur Bestimmung der assimilierbaren Nährstoffe führen konnten, ist von R. Heinrich in seinem Buche „Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume" [1] eingehend erörtert und gleichzeitig vom Verfasser für genannten Zweck die Wurzel der Pflanze zur Analyse empfohlen, weil sich in ihr die Differenz des Nährstoffgehaltes zwischen „arm" und „reich" am meisten zeige. So brauchbar und einwandsfrei diese Methode zugestandenermassen auch von allen befunden wurde, zu einer praktischen Bedeutung konnte sie wegen ihrer beschränkten Anwendbarkeit nicht gelangen, weil die Pflanzenwurzel nur während der kurzen Zeit im Jahre nach der vollständigen Ausreifung der Pflanzen zur Analyse Verwendung finden kann. Auch die Bemühungen der letzten Jahrzehnte seitens Thoms in Riga [2] und noch in jüngster Zeit seitens Wohltmanns

---

[1] Vergl. „Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume" von R. Heinrich. 1882. pag. 52.

[2] Vergl. „Mitteilungen der Kaiserlichen Livländischen Gemeinnützigen u. Ökonomischen Sozietät". Nr. 13. von George Thoms. 1893.

in Bonn-Poppelsdorf[1] um die Verbesserung und Ausgestaltung der Bodenanalyse haben zu keinem befriedigenden Resultat geführt, denn ein für alle Zwecke brauchbares Lösungsmittel hat man nicht ausfindig machen können. So wandte man sich denn wiederum der Salzsäure zu, und während Thoms den heissen 48 stündigen Auszug empfahl und mit ihm eine gewisse Beziehung zwischen den gefundenen Pflanzennährstoffen und der Bodenqualität nachweisen konnte, empfahl Wohltmann den kalten 48 stündigen, der nach seiner Ansicht einen richtigen Einblick in die chemischen Bestandteile des Bodens in Rücksicht auf die darin enthaltene Pflanzennahrung gewähren soll.

Allein soviel steht fest, dass Bodenanalysen nur dann mit einander vergleichbar sind und überhaupt Nutzen gewähren können, wenn sie unter Anwendung einheitlicher Lösungsmittel vorgenommen werden. So einigte sich denn der Verband der deutschen Versuchsstationen dahin, als einheitliche Säure die 10 % heisse Salzsäure mit dreistündiger Einwirkungszeit auf die Bodenprobe allgemein anzuwenden, weil die auf diese Weise ermittelten Nährstoffmengen in sehr vielen Fällen eine ausgesprochene Beziehung zur Bodenqualität aufwiesen.

Es ist aber klar, dass solche direkte Beziehungen nur dort scharf zu Tage treten können, wo man es in ausserchemischer Hinsicht mit durchaus gleichartigem Bodenmaterial zu tun hat, wo also, abgesehen von den physikalischen und klimatischen Verhältnissen, der geologische Charakter in den betreffenden Böden ganz oder nahezu der gleiche ist. Denn die Bonität eines Ackers wird nicht allein durch das Nährstoffkapital bestimmt, welches im Boden steckt, hier spielen noch eine Reihe anderer Faktoren eine Rolle mit, so z. B.,

[1] Vergl. „Das Nährstoffkapital Westdeutscher Böden". F. Wohltmann. 1901. Seite 5 u. 6.

wie schon aus obiger Andeutung hervorgeht, die physikalischen Verhältnisse, wobei die Feuchtigkeitseigenschaften des Bodens besonderer Berücksichtigung verdienen. Nicht minder muss hier auch das Klima gewürdigt werden. In feuchten Gegenden gehen die Verwitterungsprozesse intensiver vor sich, ebenso dort, wo der Boden viel Kohlensäure und Humussäure produziert. Hier wird daher alljährlich eine weit grössere Menge der Gesamtnährstoffe des Bodens assimilierbar als dort, wo entgegengesetzte Verhältnisse obwalten. So gewährt denn die Bodenanalyse in ihrer jetzigen Gestalt dem Landmanne durchweg noch nicht den Nutzen, den er von ihr erwartete. Besonders kann die häufig gestellte Frage: Mit welchen Stoffen und wie stark ein Boden gedüngt werden muss, um die grösstmöglichsten Ernten zu liefern, bis jetzt nur eine beschränkte Beantwortung finden. Die Hauptmenge der Pflanzennährstoffe, welche der Boden enthält, wird freilich auf diese Weise ermittelt, aber die Kenntnis derselben hat keine sehr grosse Bedeutung in Bezug auf den Pflanzenbau. Für diesen kommen nur jene Nährstoffmengen in Betracht, welcher die Pflanze habhaft werden kann. Hierfür hat die Wissenschaft bis jetzt leider noch keinen Gradmesser; sie vermag durch die bisher gebräuchliche Methode nicht zu konstatieren, welche Menge Pflanzennährstoffe sich zu einer bestimmten Zeit in assimilationsfähigem Zustande im Boden befinden. Die 10%ige Salzsäure löst viel mehr aus dem Boden auf, als die Pflanzen vermögen. Selbst wenn die Pflanzen reichlich von dem einen oder anderen Bestandteil aufnehmen können, so löst die Salzsäure doch noch viel mehr davon auf und verdeckt auf diese Weise die Menge, welche wirklich für die Pflanzen assimilierbar ist. Wollen wir daher die Abhängigkeit des Pflanzenwachstums von den Nährstoffen im Boden untersuchen, so müssen wir uns eines anderen Lösungsmittel bedienen. Jedenfalls müsste zur Aufschliessung des Bodens eine Säure von viel geringerer

Konzentration benutzt werden; denn es ist eine bekannte Tatsache, dass verdünnte Lösungsmittel eine zuverlässigere Kenntnis der für einen Boden erforderlichen Zufuhr an Nährstoffen geben, als konzentriertere.

Von Hall und Plymen[1] sind eine Menge Versuche ausgeführt worden, den Gehalt an wirksamer Phosphorsäure und Kalium in Böden zu bestimmen, deren Geschichte und Behandlung den Verfassern seit Jahren bekannt war, aber ein für alle Zwecke brauchbares Lösungsmittel zu Ermittelungen des Gehaltes eines Bodens an unmittelbar wirksamen Pflanzennährstoffen haben sie nicht ausfindig machen können. Die mit der Erfahrung noch am besten übereinstimmenden Resultate (obwohl sich auch hierbei Abweichungen feststellen liessen) erzielten sie mit 1 %iger Zitronensäure.

Man sollte meinen, dass gerade die Kohlensäure, die doch eine so grosse Rolle im Erdboden spielt, mag sie nun durch Verwesung, durch Nitrifikation aus Calciumcarbonat oder durch das Regenwasser dorthin gelangt sein, sich besonders zur Bestimmung der assimilierbaren Pflanzennährstoffe eignen würde. Es ist ja auch erwiesen, dass selbst die Wurzeln der Pflanzen Kohlensäure ausscheiden, die natürlich ebenfalls lösend auf die Nährstoffe wirken wird und zwar lokal lösend dort, wo sie ausgeschieden wird. Es soll hier absichtlich die lösende Wirkung der Kohlensäure von der aufschliessenden unterschieden werden, denn erst durch nachfolgende Versuche, zu welchen die Kohlensäure als Aufschliessungsmittel verwendet werden soll, wird es sich feststellen lassen, ob man überhaupt von derselben als aufschliessende Säure reden kann.

Bei der Ermittelung des Kaligehaltes werden sich jedenfalls grosse Differenzen mit der Salzsäure-Methode ergeben, da wohl von der Kohlensäure nur wenig aus

[1] Vergl. Biedermanns Zentralblatt. 1902. Seite 298.

den kalihaltigen Mineralien aufgenommen wird. Gleichwohl soll die Kohlensäure den Feldspath aufschliessen und ihn in Aluminium- und Kaliumsilikat [1] zerlegen können, wenn dieser Prozess auch noch nicht genügend aufgeklärt ist. Warum kann man heute, nachdem erwiesen ist, dass die denitrifizierenden Bakterien (Bacterium coli commune) aus den in den Nitraten enthaltenen Kalium und Natrium ätzende Alkalien bilden, nicht an eine Einwirkung kaustischer Reagentien auf die Doppelsilikate denken? Wie nun auch die Verwitterungsarbeit geleistet ist, den Landmann muss der Stand der Löslichkeit des Kalivorrates mehr interessieren, als sein gesamter Kalivorrat überhaupt, denn Mengen von Granittrümmern sind ja auch auf sogenannten kaliarmen Böden zu finden; also wäre genügend Ausgangsmaterial für das Kalium vorhanden. In Frage kommt eben nur der durch die Arbeit im Boden, sei es durch Witterungseinflüsse, sei es durch die Wirkung der Kulturpflanzen oder vielleicht auch durch mikroskopisch kleine Lebewesen zur Assimilation fertig gemachte Kaligehalt.

Bei dem Kalke werden wir voraussichtlich keine Schwierigkeiten bekommen, seine Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser ist ja ziemlich beträchtlich.

Was die Phosphorsäure endlich betrifft, so ist von ihr dasselbe zu sagen, wie von dem Kalium. Einige ihrer Verbindungen werden von dem kohlensäurehaltigen Wasser nur sehr wenig angegriffen werden und haben wir uns auch hier auf grosse Differenzen mit der Salzsäure-Methode gefasst zu machen.

Ob demnach die Kohlensäure sich als geeignet erweisen wird, ein nach jeder Seite hin zweckentsprechendes Resultat zu liefern, oder ob sie durch ein anderes oder durch verschiedene (je nach den Stoffen) zu ersetzen ist, das müssen die Versuche lehren, die im folgenden mit der Kohlensäure angestellt werden sollen.

[1] Vergl. Lafar. Techn. Mykologie. Band I. § 173. S. 277.

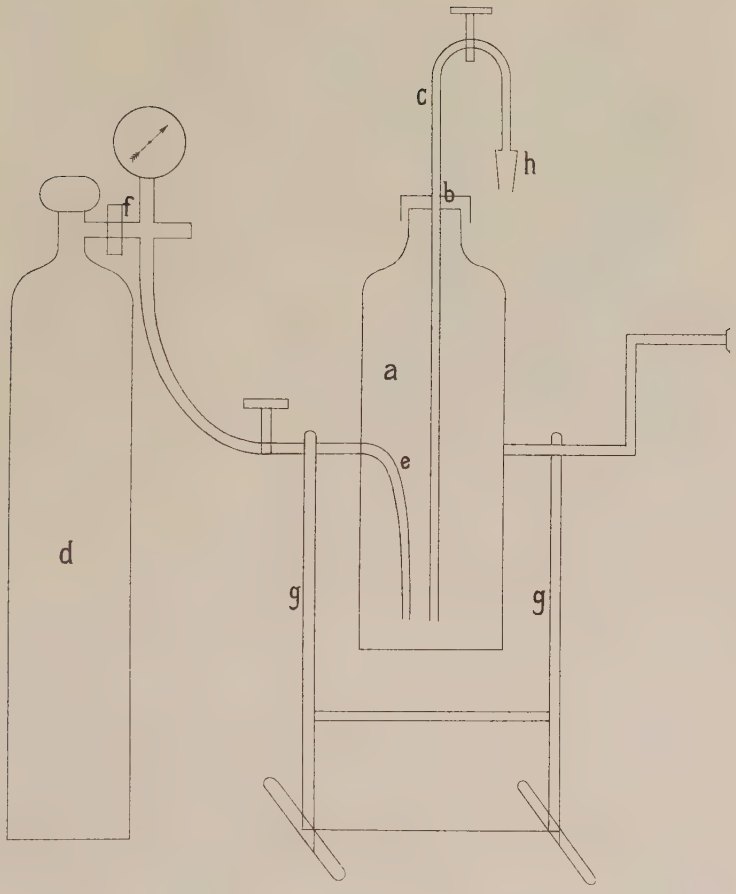
Erster Teil.

Voruntersuchungen.

1. Versuche zur Ermittelung der Löslichkeit der Thomasmehl-Phosphorsäure in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck.

Bevor wir zu dem eigentlichen Teil unserer Hauptarbeit übergehen, erscheint es ratsam, erst durch einige Voruntersuchungen Aufklärung darüber zu erlangen, in welchem Masse die Phosphorsäure aus einigen ihrer Verbindungen durch kohlensäurehaltiges Wasser in Lösung gebracht werden kann.

Die Untersuchungen wurden zunächst mit dem Thomasmehl und zwar in einem nach den Angaben von Herrn Geh. Ö.-R. Prof. Dr. Heinrich eigens zu diesem Zwecke von Herrn Kupferschmied Thiele hierselbst verfertigten Apparate ausgeführt, da ja mit erhöhtem atmosphärischen Drucke gearbeitet werden sollte. Dieser Apparat bestand aus einem grossen kupfernen, innen verzinnten Cylinder (a) von ungefähr vier Liter Inhalt, der einen Druck von 20 Atmosphären auszuhalten imstande war. Er wurde mit der abgewogenen Substanzmenge beschickt, dann 1000,0 gr. resp. 2000,0 gr. Wasser hinzugegeben und hierauf mit einer durchbohrten Metallschraube (b), durch deren Bohrloch eine fast bis auf den Boden des Gefässes reichende Abflussröhre (c) luftdicht hindurchgeht, verschlossen. In den auf diese Weise hermetisch verschlossenen



Apparat wurde sodann aus einer stählernen Kohlensäurebombe (d) durch ein seitlich im Cylinder angebrachtes Verbindungsrohr (e) langsam unter stetigem Umschütteln Kohlensäure eingeleitet, bis der Druck in dem Cylinder die gewünschte Höhe erreicht hatte. Durch Anwendung eines Reduktionsventiles (f) ist es leicht möglich, diesen Druck dauernd auf derselben Höhe zu erhalten.

Anfangs ist ein längeres Schütteln des Apparates, der praktischer Weise in einem Drehgestell (g) ruht, vorzunehmen, weil die einströmende Kohlensäure nur unter kräftigem Schütteln genügend rasch von dem Wasser absorbiert wird. Nach der beabsichtigten Dauer der Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers auf die zu untersuchende Substanz wurde sodann die Flüssigkeit unter demselben Drucke durch ein an den Abflusshahn angeschraubtes Metallfilter (h) durch Asbest abfiltriert und in ihm die Menge des in Lösung gegangenen Kalkes und der Phosphorsäure bestimmt.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Löslichkeit des Thomasmehls in kohlensäurehaltigem Wasser.

Angew. Substanz-menge in gr.	Angew. atmosph. Druck	Angew. Wasser-menge in gr.	Zeitdauer der Ein-wirkung in Stunden	Gehalt an Ca O in gr.	Gehalt an P_2O_5 in gr.	Gehalt an P_2O_5 in %
5,0	5	1000,0	24	0,624	0,051	1,02
„	„	2000,0	„	0,762	0,064	1,28
„	„	1000,0	3	0,524	0,066	1,32
„	„	„	2	0,414	0,078	1,56
„	„	„	1	0,424	0,108	2,16
„	„	„	$^1/_2$	0,365	0,086	1,72
„	„	2000,0	1	0,444	0,150	3,0

Hier zeigt sich also, dass mit der Dauer der Einwirkung neben einer Vermehrung des Kalkes eine Verminderung der Phosphorsäure stattfindet, die offenbar ihren Grund, einmal in dem Vorhandensein grosser Kalkmengen und zweitens, in dem Umstande zu haben scheint, dass die in der Thomasschlacke stets anwesenden Eisen- und Aluminiumverbindungen mit einem Teile der gelösten Phosphorsäure ziemlich schwer lösliche Verbindungen eingehen. In welcher Weise der Kalk seinen Einfluss auf die in Lösung gegangene Phosphorsäure geltend zu machen imstande ist, soll bei der Abhandlung über Tricalciumphosphat unter dem Gesichtspunkte der neuesten Untersuchungen besprochen werden. Hier möge vorläufig nur auf die blosse Tatsache hingewiesen werden.

Das zur Untersuchung verwandte Thomasmehl enthielt 15,7 % citratlösliche Phosphorsäure, während durch kohlensäurehaltiges Wasser unter den günstigsten Verhältnissen nur ungefähr 3 % in Lösung gegangen sind. Dass die Kohlensäure nicht mit einem Male dem Thomasmehl die Gesamtmenge an assimilierbarer Phosphorsäure zu entziehen vermochte, war vorauszusehen, denn für so konzentrierte Salze ist ihr Lösungsvermögen zu schwach. Sie soll ja auch nur einigermassen die Vorgänge so nachahmen, wie sie sich im Boden abspielen. Die Fähigkeit der Pflanzenwurzel, die Nährstoffe aus dem Boden in sich aufzunehmen, beruht bekanntlich darin, aus höchst verdünnten Lösungen ihre Nährstoffe schöpfen zu können. Hierdurch bewirkt sie indirekt die Lösung weiterer Mengen durch dieselbe Wassermenge, welche vorher den Boden nicht weiter lösend anzugreifen vermochte.[1]

Lassen wir demnach auf dieselbe Menge Thomasmehl fortgesetzt neue Mengen kohlensäurehaltigen Wassers einwirken, so werden wir mit jedem Male auch neue Mengen Phosphorsäure in Lösung bekommen und auf diese Weise eine allmähliche Erschöpfung derselben erreichen können.

[1] Vergl. „Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume“ von R. Heinrich. 1882. Seite 47.

Die nachstehende Tabelle sollte den Beweis hierfür liefern:

Erschöpfungsvermögen des kohlensäurehaltigen Wassers für die Thomasmehl-Phosphorsäure.

Angew. Menge in gr.	Angew. atmosph. Druck	Angew. Wasser-menge in gr.	Zeitdauer der Ein-wirkung in Stunden	Anzahl der Auszüge	Gehalt an P_2O_5 in gr.	Gehalt an P_2O_5 in %
5,0	5	2000,0	24	1. Auszug	0,063	1,26
	"	"	"	2. Auszug	0,057	1,14
	"	"	"	3. Auszug	0,052	1,04
	"	"	"	4. Auszug	0,046	0,92
	"	"	"	5. Auszug	0,038	0,76
	"	"	"	6. Auszug	0,032	0,64
	"	"	"	7. Auszug	0,027	0,55
						S. = 6,31.

Eine vollständige Erschöpfung wäre unter diesen oben angeführten Bedingungen nur mit viel Zeitaufwand zu ermöglichen gewesen, weil bei einer Einwirkungszeit von 24 Stunden dem Kalke und den Eisen- und Aluminiumverbindungen zu hinreichende Gelegenheit gegeben wird, die gelöste Phosphorsäure wieder zu binden und dadurch schwerer oder fast unlöslich zu machen.

So wurden denn diese Erschöpfungsversuche unter günstigeren Bedingungen angestellt, indem die Einwirkungszeit des kohlensäurehaltigen Wassers auf das Thomasmehl von 24 Stunden auf 1 Stunde reduziert wurde.

Wie auf diese Weise eine schnelle und fast vollständige Erschöpfung der Thomasmehl-Phosphorsäure erreicht werden kann, zeigt die folgende Tabelle:

Erschöpfungsvermögen des kohlensäurehaltigen Wassers für die Thomasmehl-Phosphorsäure.

Angew. Menge in gr.	Angew. atmosph. Druck	Angew. Wasser-menge in gr.	Zeitdauer der Ein-wirkung in Stunden	Anzahl der Auszüge	Gehalt an P_2O_5 in gr.	Gehalt an P_2O_5 in %
5,0	5	2000,0	1	1. Auszug	0,149	2,98
	"	"	"	2. Auszug	0,139	2,78
	"	"	"	3. Auszug	0,128	2,56
	"	"	"	4. Auszug	0,123	2,46
	"	"	"	5. Auszug	0,112	2,25
	"	"	"	6. Auszug	0,097	1,95
	"	"	"	7. Auszug	0,077	1,54
	"	"	"	8. Auszug	0,026	0,52
	"	"	"	9. Auszug	Spuren	Spuren
	"	"	"	10. Auszug	Spuren	Spuren
						S. = 17,04.

Mit acht Auszügen, innerhalb acht Stunden, kann man auf diese Weise sämtliche Phosphorsäure in Lösung bekommen, sofern sie nicht an Eisen und Aluminium gebunden ist. Dass in der Tat mit dem achten Auszuge eine Erschöpfung erreicht ist, das beweisen deutlich die folgenden Auszüge, welche nur noch Spuren von an Eisen und Aluminium gebundener Phosphorsäure enthalten. Das Thomasmehl enthielt bei 15,7 % citratlöslicher P_2O_5 19,6 % Gesamtphosphorsäure. Durch kohlensäurehaltiges Wasser sind insgesamt 17,04 % P_2O_5 in Lösung gegangen, der Rest von 2,56 % ist also an Eisen und Tonerde gebunden und deshalb durch Kohlensäure nur äusserst langsam und schwierig in Lösung zu bringen. Angesichts der verschiedenartigen Wechselwirkungen, welche bei vorgenannten Versuchen zwischen Kalk, Eisen und Phosphorsäure je nach der Veränderung der Einwirkungszeit des kohlensäurehaltigen Wassers auf das Thomasmehl zu Tage getreten waren, erschien es angezeigt, die Einwirkung der Kohlensäure auf die chemisch reinen hierbei in Betracht kommenden Salze etwas eingehender festzustellen. Es wurden daher eine Reihe sorgfältiger Versuche gemacht, welche einen Einblick in die Löslichkeitsverhältnisse der in Frage kommenden Salze in kohlensäurehaltigem Wasser ermöglichen sollen. Diese Versuche wurden zunächst mit dem kohlensauren Kalk angestellt.

2. Löslichkeit des Calcium carbonicum in kohlensäurehaltigem Wasser.

Die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in kohlensäurehaltigem Wasser ist bekannt. Bei einem Drucke von 5 resp. 10 Atmosphären wurden folgende in nachstehender Tabelle zusammengestellten Resultate erzielt:

Angew. Menge in gr.	Angew. atmosph. Druck	Angew. Wasser-menge in gr.	Zeitdauer der Einwirkg. in Stunden	Gehalt an $CaCO_3$ in gr.
1,0	5	1000,0	1	0,752
„	„	„	24	0,914
„	„	2000,0	1	0,934
„	„	„	24	0,988
„	10 Atm.	1000,0	1	0,926
„	„	„	24	0,986
„	„	2000,0	1	0,996
„	„	„	24	0,998

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse dort, wo der Kalk in Verbindung mit Phosphorsäure vorkommt.

Mit dieser Säure bildet er bekanntlich vier Salze, welche für die Pflanzenernährung von Wichtigkeit sind.

Es sind dies:

a. Das Monocalciumphosphat,
b. das Bicalciumphosphat,
c. das Tricalciumphosphat,
d. das Tetracalciumphosphat.

3 a. Monocalciumphosphat.

Das Monocalciumphosphat bildet den wesentlichen Bestandteil im Superphosphat und aufgeschlossenem Guano und ist sowohl in reinem, wie in kohlensäurehaltigem Wasser leicht löslich. Aus diesem Grunde bietet es die Phosphorsäure den Pflanzen in einer Form, in welcher sie von ihnen sehr leicht aufgenommen wird. Leider ist seine leichte Assimilierbarkeit im Erdboden an verschiedene

Voraussetzungen gebunden, nämlich an die Abwesenheit grösserer Eisen- und Kalkmengen. Beide Elemente bemächtigen sich mit Vorliebe der löslichen Phosphorsäure, um mit ihr weniger lösliche Verbindungen einzugehen. Von diesen bietet die eine, das Eisenphosphat, die Phosphorsäure den Pflanzen in einer Form, in welcher sie von ihnen nur schwer aufgenommen werden kann.

Etwas anders verhält es sich mit dem Kalk, der zunächst die lösliche Phosphorsäure bindet und sie teils in Bi-, teils in Tricalciumphosphat umwandelt. Sind nur geringe Mengen von Kalk zugegen und ist die Phosphorsäure gleichzeitig im Überschuss vorhanden, so bildet sich Bicalciumphosphat, welches in kohlensäurehaltigem Wasser ziemlich beträchtlich löslich ist und die Phosphorsäure in einer Form enthält, in welcher sie von den Pflanzen leicht aufgenommen werden kann.

Anders verhält es sich, wenn die Verhältnisse umgekehrt liegen, wenn also einem grossen Vorrat an Kalk nur eine geringe Menge Phosphorsäure gegenübersteht. Dann bildet sich das Tricalciumphosphat, welches lange nicht in dem Masse in kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist, als das Biphosphat und infolge dessen von den Pflanzen auch nicht so reichlich aufgenommen werden kann.

Die Löslichkeit der phosphorsauren Kalksalze nimmt also mit steigendem Kalkgehalte ab. Auf diese Tatsache haben schon Fleischer, A. König und Kissling[1] bei ihren diesbezüglichen Versuchen hingewiesen, die durch die Arbeiten von Ritthausen über die Einwirkung der löslichen Phosphorsäure auf kohlensaure Alkalien bestätigt sind. Dieser hatte mit einer Superphosphatlösung gefunden, dass bei Einwirkung derselben auf Kalkkarbonate bei einem Überschuss von Superphosphat stets Bicalciumphosphat gebildet wurde und zwar meist in krystallinischer Form.

[1] Vergl. Landw. Jahresberichte Band 1883, S. 266.

Mit reiner Phosphorsäure konnte Weiland[1] diese Krystalle nur langsam und schwierig erhalten, deshalb ging er auch zur Superphosphatlösung über, die sehr energisch auf Mergel einwirkte, weil der Kalk hier äusserst fein verteilt ist und sich ein Überzug von dibasischer Verbindung, welche der weiteren Einwirkung hinderlich ist, nicht bilden konnte.

Was Ritthausen, Weiland und später Gerlach durch rein chemische Versuche nachwiesen, das haben Stahl und Schröder[2] durch praktische Versuche bestätigt gefunden.

Sie mischten ein Superphosphat von 21,23 % wasserlöslicher Phosphorsäure mit drei verschiedenen Bodenarten.[3]

1. Mit Kreide, bestehend aus 93,2 % $CaCO_3$,
2. mit einem Lehmboden, der frei von organischen Stoffen, 0,21 % $CaCO_3$ enthielt und
3. mit einer humusarmen, sandigen 0,84 % $CaCO_3$ enthaltenden Ackererde.

Die Kreide veranlasste ein ausserordentlich rasches Zurückgehen des Superphosphates, während bei dem Lehm die Einwirkung eine viel geringere und im Verlaufe von 20 Tagen nur etwa die Hälfte unlöslich geworden war. Der dritte Boden zeigte vermöge seines grösseren Kalkgehaltes anfänglich ein rasches Zurückgehen, doch fand nach 20tägiger Einwirkung beinahe Übereinstimmung mit dem Lehm statt, während bei noch längerer Einwirkung voraussichtlich ein stärkeres Zurückgehen bei dem Lehmboden erwartet werden musste. Erheblich erweitert und vollauf bestätigt sind diese oben erwähnten Versuche durch die neuesten Untersuchungen der Pro-

[1] Vergl. Landw. Jahresberichte, Band 1887, S. 327.

[2] Landw. Jahresberichte, Band 1892, S. 87.

[3] Die genauen Mengenverhältnisse sind von den Verfassern leider nicht angegeben.

fessoren Kellner und Böttcher[1] an der Versuchsstation Möckern bei Leipzig, welche sich auf die namhaftesten Düngemittel, wie Superphosphat, Chinchas-Guano, Lesbos-Guano, Algier-Phosphat, diverse Knochenmehle etc. erstrecken.

Diese Düngemittel wurden mit und ohne Zugabe von kohlensaurem Kalk angewandt. Der Versuchsboden, ein humusreicher Sand, enthielt nur 0,05 % P_2O_5 und war frei von $CaCO_3$. Sein Gesamtgehalt an CaO betrug 0,52 %. Von ihm wurden für jedes Vegetationsgefäss 6 kg ausgewogen und mit den Phosphaten und dem Kalkdünger gemischt. Je vier Gefässe enthielten weder P_2O_5 noch Kalkdüngung, vier andere kein Phosphat aber 10 gr. Calciumcarbonat. Die Mehrerträge an Trockensubstanz über ungedüngt (P_2O_5) stellten sich für 1,0 gr. angewandte P_2O_5:

	ohne Kalk	mit Kalk
1. beim Superphosphat auf	169,7	150,3
2. beim Chinchas-Guano auf	78,1	43,7
3. beim Lesbos-Guano auf	58,8	30,3
4. beim Algier-Phosphat A. auf	65,6	23,3
5. beim Algier-Phosphat B. auf	59,0	17,5
6. beim rohen Knochenmehl auf	93,0	56,2.

Durch die Kalkbeigabe waren also sämtliche Phosphate in ihrer Wirkung beeinträchtigt worden, am stärksten die Rohphosphate aus Algier und das Knochenmehl, ebenso die beiden Sorten Guano, am wenigsten das Superphosphat. Nur auf den nicht mit Kalk versehenen Gefässen waren daher die Phosphate zur vollen Wirkung gelangt, was dadurch erwiesen ist, dass die doppelte Gabe an Phosphorsäure überall einen nicht unbedeutenden Mehrertrag über die einfache hervorbrachte und auch die erzeugte Pflanzensubstanz bei der doppelten Düngermenge phosphorsäurereicher war, als bei der einfachen.

---

[1] Vergl. Biedermanns Zentralblatt, Band 1901.

3 b. Löslichkeit des Bicalciumphosphats in kohlensäurehaltigem Wasser.

Das Bicalciumphosphat ist nach M. Gerlach[1] diejenige Art der Verbindung, in welche die absorbierte Phosphorsäure zunächst im Erdboden übergeht. Von reinem Wasser wird sie nur schwer, bedeutend leichter von kohlensäurehaltigem aufgenommen. Die über seine Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser vom Verfasser angestellten Versuche sind im Folgenden wiedergegeben.

Angew. Menge in gr.	Angew. atm. Druck	Angew. Wasser-menge in gr.	Zeitdauer der Ein-wirkung in Stunden	Gehalt an P_2O_5 in gr.
1,0	5	1000,0	1	0,323
2,0	„	„	„	0,655
3,0	„	„	„	1,073
1,0	10	2000,0	24	0,402
2,0	„	„	„	0,796
3,0	„	„	„	1,220.

Aus ihnen erhellt, dass beinahe die gesamte Phosphorsäure in Lösung geht, denn das Bilcalciumphosphat besteht zu ungefähr gleichen Teilen aus Kalk (32,56) und aus Phosphorsäure (41,28). Die Löslichkeit des Biphosphats in kohlensäurehaltigem Wasser ist allerdings durch die Anwesenheit grösserer Kalkmengen beeinflusst, weil sich in diesem Falle das schwerer lösliche Triphosphat bildet. Dass diese Beeinflussung nicht gar so unbedeutend ist, zeigt sich in nachstehender Tabelle.

[1] Vergl. Landw. Jahresberichte, 1895, S. 89.

Einfluss des Kalkes auf die Löslichkeit des Biphosphates in kohlensäurehaltigem Wasser.

Angew. Mengen in gr.	Angew. atm. Druck	Angew. Wasser-mengen in gr.	Zeitdauer der Ein-wirkung in Stunden	Gehalt an P_2O_5 in gr.
Biphosphat 1,0	5	1000,0	1	0,320
„	10	2000,0	24	0,402
Biphosphat 1,0 + $CaCO_3$ 1,0	5	1000,0	1	0,293
„	10	2000,0	24	0,315
Biphosphat 1,0 + $CaCO_3$ 2,0	5	1000,0	1	0,244
„	10	2000,0	24	0,304.

3c. Löslichkeit des Tricalciumphosphates in kohlensäurehaltigem Wasser.

Das dritte Salz der Phosphorsäure mit dem Kalk ist das dreibasische oder neutrale Calciumphosphat, das im Verein mit Ca O den Hauptbestandteil der Thomasschlacke bilden soll. Es ist ebenfalls, wenn auch nicht in dem Masse, wie das zweibasische Salz, in kohlensäurehaltigem Wasser löslich, denn mit zunehmendem Kalkgehalt nimmt bekanntlich die Löslichkeit der Kalkphosphate ab. Ein Vergleich der folgenden mit der vorhergehenden Tabelle bringt diesen Unterschied deutlich zum Ausdruck.

Angew. Menge in gr.	Angew. atm. Druck	Angew. Wasser-menge in gr.	Zeitdauer der Ein-wirkung in Stunden	Gehalt an P_2O_5 in gr.
1,0	5	1000,0	1	0,213
2,0	„	„	„	0,283
3,0	„	„	„	0,381
1,0	10	2000,0	24	0,339
2,0	„	„	„	0,550
3,0	„	„	„	0,706.

Dass etwa vorhandener Kalk auf die Löslichkeit der Phosphorsäure von Einfluss sein wird, ergibt sich wohl ohne weiteres aus den beim Thomasmehl beobachteten Tatsachen. Diesen Einfluss des Kalkes auf die Löslichkeit des Tricalciumphosphates in kohlensäurehaltigem Wasser zeigt die folgende Tabelle an.

Angew. Mengen in gr.	Angew. atm. Druck	Angew. Wasser-menge in gr.	Zeitdauer der Ein-wirkung in Stunden	Gehalt an P_2O_5 in gr.
Triphosphat 1,0	5	1000,0	1	0,213
Triphosphat 1,0 + $CaCO_3$ 1,0	„	„	„	0,131
Triphosphat 1,0 + $CaCO_3$ 2,0	„	„	„	0,124
Triphosphat 1,0	10	2000,0	24	0,339
Triphosphat 1,0 + $CaCO_3$ 1,0	„	„	„	0,206
Triphosphat 1,0 + $CaCO_3$ 2,0	„	„	„	0,149.

Hier ist sein Einfluss in der Weise zu erklären, dass er die durch Kohlensäure gelöste Phosphorsäure sofort wieder bindet, ehe sie im Ackerboden zur Wirkung gelangen kann. So schreitet dieser Prozess unaufhörlich fort, und wenn nicht genügend Phosphorsäure im Überschuss vorhanden ist zur Bindung des Kalkes, so wird durch kohlensäurehaltiges Wasser nur wenig P_2O_5 in Lösung gehen. Auf Bildung dieses Salzes führt Th. Schloesing[1] hauptsächlich das Unlöslichwerden der wasserlöslichen Phosphorsäure in dem Superphosphatdünger (das ja ausserdem auch durch Eisen und Aluminium hervorgerufen wird) zurück und sucht mit seiner Hilfe die Anreicherung verschiedener Phosphatlager auf folgende Weise zu erklären:

Wenn Gewässer, die Phosphate auf Kosten von Kohlensäure gelöst enthalten, in Schichten kommen, die kohlensauren Kalk enthalten, so bildet sich eine Lösung von Bicarbonaten, aus welcher das Tricalciumphosphat ausfällt. Auf diese Weise reichert sich das Phosphatlager an durch allmähliches Auswaschen des Calciumcarbonates.

3d. Tetracalciumphosphat.

Nach neueren Untersuchungen von Otto Foerster[2] soll dieses Salz entweder für sich allein oder als Doppelverbindung mit Calciumsilicat den wesentlichsten Bestandteil des Thomasmehls ausmachen. Foerster stellte durch seine Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Citrat- und Bodenlöslichkeit der Phosphorsäure mit besonderer Berücksichtigung des Thomasschlacken fest, dass der wesentlichste Teil der gelösten Phosphorsäure vom Tetracalciumphosphat entweder für sich allein, oder als Doppelverbindung mit Calciumsilicat von der Zusammensetzung

[1] Vergl. Biedermann, Zentralblatt. Band 1902.
[2] Vergl. Landw. Jahresberichte, 1896, S. 170.

$Ca_4P_2O_9 + CaSiO_3$ herrühre. Jedenfalls sei der Zusammenhang zwischen dem Kieselsäuregehalt der Schlacke und der Citratlöslichkeit so aufzufassen, dass das Calciumorthosilicat die schwer löslichen Phosphate der Schlacken in Tetracalciumphosphat umwandle unter gleichzeitiger Bildung von Meta- und Parasilicaten.

Ein näheres Eingehen auf diese Verbindung erschien nicht unumgänglich notwendig, denn die Untersuchungen über das tatsächliche Vorhandensein derselben in der Thomasschlacke sind von anderer Seite noch nicht bestätigt, gegebenenfalls würden hier auch wiederum dieselben Umsetzungen stattfinden, die bei den ein- und zweibasischen Verbindungen erwähnt wurden.

Alle diese Umsetzungen, die bei vorgenannten Versuchen stattgefunden haben, werden voraussichtlich im Erdboden ebenso vor sich gehen, freilich nicht in so kurzer Zeit, da die Einwirkung der Bodenflüssigkeit zufolge ihrer relativ geringen Menge, des schwachen Lösungsvermögens wegen, nur eine langsame, wenig intensive sein kann. Auch kommt es ja hierbei wesentlich auf die Menge der in den Böden vorhandenen Sesquioxyde an. Jedenfalls nimmt die Löslichkeit der Phosphorsäure im Boden mit zunehmendem Gehalt an Kalk, Tonerde und Eisen beträchtlich ab. Aber immerhin vermag die Pflanze selbst aus den am schwersten löslichen Eisen- und Tonerdeverbindungen doch noch einige Mengen Nährstoffe in sich aufzunehmen, und H. v. Liebig[1] will sogar nachgewiesen haben, dass die unlöslichen Phosphate in ihrer Wirkung den löslichen nicht so sehr nachstehen, wie man gewöhnlich annimmt, wofern sie nur äusserst fein verteilt sind. Man ist berechtigt zu glauben, dass auch hier die Kohlensäure eine nicht zu unterschätzende Rolle bei der Lösung und Aufschliessung dieser Verbindungen zu spielen scheint.

[1] Vergl. Fühling, landwirtschaftl. Zeitung, Band 1881, S. 449.

Vom Verfasser sind auch einige Versuche über die Löslichkeit eines schwer löslichen Phosphates in kohlensäurehaltigem Wasser angestellt und die Resultate in folgender Tabelle zusammengefasst:

4. Löslichkeit des Ferriphosphates in kohlensäurehaltigem Wasser.

Angewandte Menge in gr.	Angew. atm. Druck	Angew. Wasser-menge in gr.	Zeitdauer der Ein-wirkung in Stunden	Gehalt an P_2O_5 in %
1,5 frisch gefällt	5	1000,0	24	0,48
1,5 getrocknet	„	„	„	0,16
1,5 geglüht	„	„	48	0,08
1,5 frisch gefällt	10	2000,0	24	0,87
1,5 getrocknet	„	„	„	0,38
1,5 geglüht	„	„	48	0,18.

Aus diesen angestellten Versuchen über das Löslichkeitsvermögen des Eisenphosphates in kohlensäurehaltigem Wasser geht hervor, dass es zwar in frisch gefälltem Zustande nicht ganz unlöslich darin ist, seine Löslichkeit aber in dem Masse verliert, als man es trocknet resp. glüht.

5. Boden-Erschöpfungsversuche an Pflanzennährstoffen mittels kohlensäurehaltigen Wassers.

Beim Thomasmehl haben wir schon den Beweis geliefert, dass kohlensäurehaltiges Wasser allmählich die gesamte lösliche Phosphorsäure demselben zu entziehen

vermag, wir wollen diese Versuche mit Böden fortsetzen und werden finden, dass hier genau dieselben Verhältnisse obwalten. Selbst stärkere Säuren vermögen einen Boden mit einer Extraktion nicht vollständig zu erschöpfen, eine zweite wird wiederum ein neues Quantum Nährsalze frei machen. Aber die auf diese Weise aufgefundenen Mengen müssen sich natürlich in der Ackererde in einer Verbindung befinden, aus der sie nur durch sehr starke Kräfte in äusserst langsamer Zeit zerlegt werden können. Die Einwirkung der Kohlensäure, die nur eine sehr schwache Säure ist, erfolgt lange nicht in dem Masse, wie bei der Salzsäure, aber die Natur besitzt ein Mittel, um die gleiche Wirkung mit ihr zu erzielen, wie wir mit der Salzsäure im Laboratorium, das ist die Zeit. Wenn wir also einen Boden durch Anwendung neuer Mengen kohlensäurehaltigen Wassers allmählich erschöpfen können, so ahmen wir damit die Vorgänge nach, die sich bei der Ernährung der Pflanzen im Boden abspielen. Wir bekommen auf diese Weise mit der Zeit eine ebenso grosse Menge in Lösung, wie mit der Salzsäure in einem einzigen Falle, haben aber gleichzeitig den Vorteil, jene als unmittelbar wirksame Beförderungsmittel für die Vegetation betrachten zu können.

Solche Erschöpfungsversuche unternahmen wir an zwei verschiedenen Böden, der eine war ein leichter Sandboden, der andere ein schwerer amerikanischer Boden. Den Versuchen ist zwecks besseren Vergleiches die salzsaure Extraktmenge beigefügt.

Bodenerschöpfungsversuche mittels kohlensäurehaltigen Wassers.

I. Leichter Sandboden von der Versuchsstation.

Salzsäure Auszug.	Kohlensäure-Auszüge: Bodenmenge 1000,0 gr; Flüssigkeitsmenge 2000,0 gr; atmosphärischer Druck 5; Zeitdauer 24 Stunden.	
	Auszug 1 + 2	Auszug 3 — 6
$K_2O = 0{,}072\ \%$ $CaO = 0{,}175$ „ $P_2O_5 = 0{,}083$ „	$K_2O = 0{,}00195\ \%$ $CaO = 0{,}0345$ „ $P_2O_5 = 0{,}0021$ „	$K_2O = 0{,}00184\ \%$ $CaO = 0{,}0194$ „ $P_2O_5 = 0{,}0012$ „
	Extraktmenge = 1,554 gr.	Extraktmenge = 0,761 gr.

II. Kalkreicher amerikanischer Boden.

Salzsäure-Auszug.	Kohlensäure-Auszüge: Bodenmenge 1000,0 gr; Flüssigkeitsmenge 2000,0 gr; atmosphärischer Druck 5; Zeitdauer 24 Stunden.			
	Auszug 1 + 2	Auszug 3 + 4	Auszug 5 — 7	Auszug 8 — 10
$K_2O = 0{,}191\ \%$ $CaO = 2{,}296$ „ $P_2O_5 = 0{,}093$ „	$K_2O = 0{,}0038\ \%$ $CaO = 0{,}2159$ „ $P_2O_5 = 0{,}0019$ „	$K_2O = 0{,}0037\ \%$ $CaO = 0{,}1637$ „ $P_2O_5 = 0{,}0017$ „	$K_2O = 0{,}0038\ \%$ $CaO = 0{,}1817$ „ $P_2O_5 = 0{,}0014$ „	$K_2O = 0{,}0027\ \%$ $CaO = 0{,}0556$ „ $P_2O_5 = 0{,}0008$ „
	Extraktm. = 8,65 gr.	Extraktm. = 7,16 gr.	Extraktm. = 7,79 gr.	Extraktm. = 2,068 gr.

Wenn auch durch diese Versuche eine vollständige Erschöpfung bei weitem nicht erreicht ist (zu einer solchen bedarf es nämlich eines sehr grossen Zeitaufwandes), so zeigen dieselben doch, dass wir mit der schwachen Kohlensäure dem Boden eine grosse Menge Nährstoffe entziehen können, aus denen die Pflanzen ihren voraussichtlichen Bedarf für die nächste Zukunft wohl zu decken imstande sein werden.

6. Bodenextraktionsversuche mittels Kohlensäure und Humussäure.

Die eigenartigen beim Thomasmehl beobachteten Tatsachen, dass mit der Verlängerung der Einwirkungszeit des kohlensäurehaltigen Wassers eine Verminderung der Löslichkeit der Phosphorsäure infolge des Kalkeinflusses Hand in Hand geht, mussten uns die Frage vorlegen, ob es unter diesen Umständen möglich sein würde, mit der Kohlensäure allein brauchbare Resultate zu erzielen und ob man nicht durch Zuhilfenahme einer anderen Säure eine bessere Beziehung zwischen dem Gehalte der Böden an assimilierbaren Pflanzennährstoffen und ihren Fruchtbarkeitsverhältnissen herstellen könnte? Als geeignete Säure kam in erster Linie die Humussäure in Betracht, weil sie doch auch im Verein mit der Kohlensäure hauptsächlich daran beteiligt ist, den Pflanzen die Nährstoffe im Boden zugänglich zu machen. Sie ist indessen kein gleichmässiger Körper, und weil daher die Möglichkeit vorhanden war, dass sie, aus verschiedenen Grundstoffen hergestellt, auch eine verschiedene Zusammensetzung und Wirkung haben würde, so mussten zunächst, zwecks Feststellung dieser Tatsache, vergleichende Versuche mit aus verschiedenen humusreichen Stoffen gewonnener Humussäure angestellt werden. Als Ausgangsmaterial hierfür kamen Torf und Humuserde in Betracht.

Aus ihnen wurde die Humussäure in der Weise gewonnen, dass man die betreffenden Substanzen mit verdünntem ammoniakalischen Wasser digerierte und aus der abkolierten Flüssigkeit dieselbe mit Salzsäure ausfällte.

Der Niederschlag wurde mit salzsäurehaltigem Wasser so lange ausgewaschen, bis in dem Waschwasser keine Phosphorsäure mehr nachzuweisen war und darauf die Salzsäure durch Auswaschen mit destilliertem Wasser entfernt.

Die auf diese Weise vollständig von Phosphorsäure und Salzsäure befreite Humussäure wurde in Wasser aufgelöst und diesem eine zur vollständigen Lösung hinreichende Menge Ammoniak hinzugefügt.

Für den einzelnen Versuch gelangten 100,0 gr einer 2 %igen ammoniakalischen Humussäurelösung in Anwendung; die Wirkung war folgende:

Vergleichende Versuche über die Wirkung der Humussäure, aus Torf und aus Humuserde hergestellt, im Verein mit Kohlensäure.

I. Leichter Sandboden von der Versuchsstation.

Druck 5 Atm.; Zeitdauer 24 Stunden; Flüssigkeitsmenge 2000,0 gr; Bodenmenge 1000,0 gr.

Salzsäure-Auszug aus 100,0 gr Boden	Kohlensäure-Auszug	Kohlens. + 100,0 gr. 2 % ammon. Humussäure aus Torf gewonnen	Kohlens. + 100,0 gr 2 % ammon. Humussäure aus Humuserde gewonnen
$K_2O = 0{,}072$ %	$K_2O = 0{,}0049$ %	$K_2O = 0{,}0067$ %	$K_2O = 0{,}0069$ %
$CaO = 0{,}175$ „	$CaO = 0{,}0345$ „	$CaO = 0{,}0374$ „	$CaO = 0{,}0379$ „
$P_2O_5 = 0{,}083$ „	$P_2O_5 = 0{,}0010$ „	$P_2O_5 = 0{,}0037$ „	$P_2O_5 = 0{,}0037$ „

II. Kalkreicher humoser Sandboden.

Druck 5 Atm.; Zeitdauer 24 Stunden; Flüssigkeitsmenge 2000,0 gr; Bodenmenge 1000,0 gr

Salzsäure-Auszug aus 100,0 gr Boden	Kohlensäure-Auszug	Kohlens. + 100,0 gr 2 % ammon. Humussäure aus Torf gewonnen	Kohlens. + 100,0 gr 2 % ammon. Humussäure aus Humuserde gewonnen
$K_2O = 0{,}043$ %	$K_2O = 0{,}0039$ %	$K_2O = 0{,}0040$ %	$K_2O = 0{,}0041$ %
$CaO = 0{,}951$ „	$CaO = 0{,}1348$ „	$CaO = 0{,}1376$ „	$CaO = 0{,}1373$ „
$P_2O_5 = 0{,}073$ „	$P_2O_5 = 0{,}00068$ „	$P_2O_5 = 0{,}0008$ „	$P_2O_5 = 0{,}0008$ „

Diese Versuche zeigen also zweierlei: einmal, dass die Wirkung der Humussäure, mag sie aus Torf oder Humuserde hergestellt sein, die gleiche ist, und zweitens, dass die Humussäure ein ausserordentlich brauchbares Lösungsmittel für die Phosphorsäure ist, während die übrigen Nährsalze nur wenig von ihr angegriffen werden.

Bei dem günstigen Ausfall dieser Versuche war es interessant zu wissen, ob ihr Lösungsvermögen für die einzelnen Salze auch bei grösserer Konzentration ungefähr gleich bleiben, oder ob in diesem Falle eine stärkere Zersetzung der Bodenbestandteile erfolgen würde.

Sie wurde daher in 5 %ger Lösung noch einmal auf oben genannte Böden in Anwendung gebracht und sind die Ergebnisse mit den bisherigen in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Vergleichende Versuche über die Wirkung der 2 %igen und 5 %igen Humussäure im Verein mit Kohlensäure.

I. Leichter Sandboden von der Versuchsstation.

Angew. Menge 1000,0 gr Boden; Druck 5 Atm.; Zeitdauer 24 Std.; Flüssigkeitsmenge 2000,0 gr.

Salzsäure-Auszug aus 100,0 gr Boden	Kohlensäure-Auszug	Kohlensäure + 100,0 gr 2 % ammon. Humussäure	Kohlensäure + 100,0 gr 5 % ammon. Humussäure
$K_2O = 0{,}072$ %	$K_2O = 0{,}0049$ %	$K_2O = 0{,}0069$ %	$K_2O = 0{,}0073$ %
$CaO = 0{,}175$ „	$CaO = 0{,}0345$ „	$CaO = 0{,}0379$ „	$CaO = 0{,}0440$ „
$P_2O_5 = 0{,}083$ „	$P_2O_5 = 0{,}0010$ „	$P_2O_5 = 0{,}0037$ „	$P_2O_5 = 0{,}0041$ „

II. Kalkreicher humoser Sandboden.

Angew. Menge 1000,0 gr Boden; Druck 5 Atm.; Zeitdauer 24 Std.; Flüssigkeitsmenge 2000,0 gr.

Salzsäure-Auszug aus 100,0 gr Boden	Kohlensäure-Auszug	Kohlensäure + 100 gr 2 % ammon. Humussäure	Kohlensäure + 100,0 gr 5 % ammon. Humussäure
$K_2O = 0{,}043$ %	$K_2O = 0{,}0039$ %	$K_2O = 0{,}0041$ %	$K_2O = 0{,}0046$ %
$CaO = 0{,}951$ „	$CaO = 0{,}1348$ „	$CaO = 0{,}1373$ „	$CaO = 0{,}1535$ „
$P_2O_5 = 0{,}073$ „	$P_2O_5 = 0{,}00068$ „	$P_2O_5 = 0{,}0008$ „	$P_2O_5 = 0{,}0010$ „

Auch bei diesem Versuche zeigt sich, dass sich die Wirkung der Humussäure hauptsächlich auf die Phosphorsäure beschränkt, dass wir also in derselben ein geeignetes Mittel besitzen, je nach ihrer Konzentration, eine grössere resp. geringere Menge Phosphorsäure in Lösung zu bringen.

Wenn trotzdem bei den nachstehenden Versuchen, selbst bei sehr kalkreichen Böden, von einer Verwendung der Humussäure zur Bestimmung der assimilierbaren Pflanzennährstoffe abgesehen wurde, so geschah es aus dem Grunde, weil die späteren Versuche mit der Kohlensäure ergaben, dass diese Säure allein imstande ist, dem Boden diejenigen Nährstoffmengen zu entziehen, welche zur Ernährung der Pflanzen nötig sind, und dass selbst bei sehr kalkreichen Böden nur eine geringe, den tatsächlichen durch praktische Versuche ermittelten Verhältnissen entsprechende Wechselwirkung zwischen Kalk und Phosphorsäure stattfand.

Für die Praxis ergibt sich aus dieser günstigen Einwirkung der Humussäure auf Phosphate die Zweckmässigkeit einer Vermehrung der Humusstoffe bei kalkreichen Böden.

7. Folgerungen aus den Ergebnissen der Voruntersuchungen.

Am Schlusse der Voruntersuchungen angelangt, sollen deren Ergebnisse noch einmal kurz zusammengefasst und daraus die Anhaltspunkte für die Hauptarbeit gewonnen werden.

Wir wissen, dass die Phosphorsäure im Boden einerseits zum grossen Teil an Kalk, andererseits an Eisen und Tonerde gebunden ist. Während nun kohlensäurehaltiges Wasser die Kalkphosphate in beträchtlicher Menge auflöst, von Eisen- und Tonerdephosphat aber nur ganz unbedeutende Mengen, so geht durch salzsäurehaltiges Wasser das Kalkphosphat zwar auch in Lösung, gleichzeitig aber auch sämtliche Phosphorsäure aus den für die Pflanzenwurzeln sehr schwer löslichen Sesquioxyden.

Ein kohlensäurehaltiges Extrakt des Erdbodens wird daher viel genauer die zur Zeit im Boden vorhandene Menge wirklich assimilierbarer Nährstoffe anzeigen, als ein salzsäurehaltiges; denn durch den Salzsäure-Auszug bekommt man eine Menge Eisen- und Tonerdephosphat mit in Lösung, das vor der Hand für die Pflanzenernährung keine Rolle spielt und vielleicht erst in späteren Jahren durch umständliche Verwitterungsverhältnisse mit in Betracht kommen kann. Dem Landmanne ist aber gerade darum zu tun, dass er weiss, wie viel assimilationsfähige Pflanzennährstoffe sich zu einer bestimmten Zeit im Boden vorfinden, damit er bei der Düngung seine Massregeln danach treffen kann.

Durch praktische Vegetationsversuche ist ferner festgestellt, dass eine Beigabe von Kalkkarbonaten zu den bekannten phosphorsäurehaltigen Düngemitteln reduzierend auf die Löslichkeit der Phosphorsäure einwirkt. Dieselben Beobachtungen sind auch bei den mit Bi- und Tricalciumphosphat gemachten Versuchen wahrgenommen, bei denen eine Zugabe von Kalk sofort eine Verminderung der

Löslichkeitsmenge der Phosphorsäure zur Folge hatte. Aus allen diesen Betrachtungen geht hervor, dass die Kohlensäure ein geeignetes Aufschliessungsmittel zu sein scheint für die Bestimmung der assimilierbaren Pflanzennährstoffe im Boden. —

Die folgenden Ausführungen werden nun darauf gerichtet sein, eine praktische Methode für die Kohlensäure auszuarbeiten und gleichzeitig die Wertzahlen zu ermitteln, die als Massstab für die Bewertung eines Bodens in Anwendung zu bringen sind.

Praktischer Teil.

Bei der chemischen Analyse kommen, abgesehen vom Wassergehalt, der zur Berechnung der Analysenresultate auf Trockensubstanz erforderlich ist, als in landwirtschaftlicher Beziehung wichtige Bestandteile nur der Stickstoff und die in den sauren Auszug übergehenden Nährsalze in Betracht. Von diesen beiden Gruppen soll indessen hier nur die letztere ausführlicher behandelt werden, denn einmal gehört der Stickstoff nicht zu den Aschenbestandteilen, so dass man ihn auch nicht zusammen mit diesen durch ein gemeinschaftliches Lösungsmittel bestimmen kann, dann aber nimmt er unter den Pflanzennährstoffen insofern eine Sonderstellung ein, als sein Kreislauf in der Natur ein von den anderen Nährstoffen durchaus verschiedener ist.

Aus diesem Grunde wird er besser getrennt von der Gruppe der Aschenbestandteile behandelt, und soll am Schlusse dieser Ausführungen hierauf noch einmal eingehender zurückgekommen werden.

Von den fünf in den salzsauren Auszug übergehenden Nährsalzen sind es nun vor allen Dingen das Kalium, der Kalk und die Phosphorsäure, die unser hauptsächlichstes Interesse in Anspruch nehmen. Magnesium und Schwefelsäure sind zwar auch notwendige Bestandteile der Ackerkrume für die Pflanzenernährung, aber sie finden sich fast ausschliesslich in solchen Mengen im Boden vor, dass die Pflanzen ihren Bedarf hieraus zu decken vollständig im-

stande sein werden und ihre Bestimmung durch die Analyse als unwesentlich unterbleiben kann.

Die vorliegende Arbeit wird sich daher ausschliesslich auf die Bestimmung der drei wesentlichsten Nährsalze im Boden beschränken, und zwar sollen dieselben, anstatt mit Salzsäure, jetzt durch Kohlensäure ermittelt werden.

Der Gedanke, die im Boden vorhandenen assimilierbaren Nährstoffe mittels kohlensäurehaltigen Wassers bestimmen zu können, ist zwar nicht neu, die Übertragung auf die Praxis scheiterte aber bisher immer an dem gar zu schwachen Lösungsvermögen desselben gegenüber den in Betracht kommenden Nährsalzen. Während die Kohlensäure zu niedrige Resultate bei der Aufschliessung lieferte, erzielte die Salzsäure zu hohe. Das richtige Mass muss also in der Mitte liegen und zwar mehr nach der Seite der Kohlensäure sich hinneigen, denn es ist eine längst bekannte Tatsache, dass man durch Behandlung eines Bodens mit schwächeren Säuren ein viel genaueres Bild über den Grad der voraussichtlichen Ausnutzbarkeit der Nährstoffe seitens der Pflanzen erhält, als wenn man starke Säuren auf ihn einwirken lässt.

Um demnach die Kohlensäure für eine praktisch anwendbare Methode verwerten zu können, wurde in der nachstehenden Arbeit von ihrer Eigenschaft, unter erhöhtem atmosphärischen Druck erheblich mehr von Wasser absorbiert zu werden, Gebrauch gemacht, in der Annahme, dass dadurch auch ihr Lösungsvermögen für die in Frage kommenden Pflanzennährstoffe ein dementsprechend grösseres werden würde. Es ist bekannt, dass Wasser bei einer Temperatur von 15° Celsius ungefähr sein gleiches Volumen Kohlensäure aufnimmt. Erhöht man den atmosphärischen Druck, so nimmt das Absorptionsvermögen des Wassers innerhalb gewisser Grenzen in gleichem Masse zu, so dass bei zwei, drei, vier oder fünf Atmosphären auch die zwei- bis fünffach grössere Menge Kohlensäureanhydrid in Lösung geht, als bei gewöhnlichem

Luftdrucke. Von dieser Eigenschaft des Wassers dem Kohlensäureanhydrid gegenüber wurde hier Gebrauch gemacht, und so hatte man es in der Hand, durch dieselbe Säure, je nach der Höhe des angewandten Druckes, ein grösseres resp. geringeres Lösungsvermögen für die betreffenden Nährsalze erzielen zu können.

Zweck der folgenden Ausführungen wird es nun sein, das Lösungsvermögen des kohlensäurehaltigen Wassers für die in Frage kommenden Nährsalze unter den verschiedensten Druck-, Zeit- und Mengenverhältnissen einer Prüfung zu unterziehen und die günstigsten Bedingungen zu ermitteln, die bei der auszuführenden Methode in Anwendung zu gelangen haben.

1a. Versuche zur Ermittelung des bei der Bestimmung der assimilierbaren Pflanzennährstoffe mittels Kohlensäure anzuwendenden günstigsten atmosphärischen Druckes.

Bei der Anwendung der Kohlensäure zur Bestimmung der assimilierbaren Pflanzennährstoffe sind wir von der Voraussetzung ausgegangen, dass ihr Lösungsvermögen durch Erhöhung des atmosphärischen Druckes verstärkt würde. Es wird also zunächst der Beweis zu erbringen sein für die Richtigkeit unserer Annahme, ferner in welchem Masse dies der Fall ist und wie sich das Kohlensäureextrakt zu dem der Salzsäure verhält.

Zu dem Zwecke wurden auf zwei verschiedene Böden der Reihe nach alle drei in Frage kommenden Lösungsmittel, wie 1) 10%ige Salzsäure, 2) bei einem Drucke von 5 Atm. gesättigtes kohlensäurehaltiges Wasser und 3) unter normalen Verhältnissen gesättigtes in Anwendung gebracht und dabei folgende Resultate erzielt:

Vergleichende Versuche über das Löslichkeitsvermögen der 10 %igen Salzsäure, des bei 5 Atm.-Druck gesättigten kohlensäurehaltigen Wassers und des normal gesättigten.

I. Leichter Sandboden von der Versuchsstation in Rostock.

100,0 gr. Boden extrahiert mit	1000,0 gr. Boden 24 Stunden extrahiert mit 2000,0 gr.	
10 %iger Salzsäure	kohlensäurehaltigem Wasser bei 5 Atm. Druck	kohlensäurehaltigem Wasser bei norm. Druck
$K_2O = 0{,}072$ %	$K_2O = 0{,}0049$ %	$K_2O = 0{,}0023$ %
$CaO = 0{,}175$ „	$CaO = 0{,}0345$ „	$CaO = 0{,}0194$ „
$P_2O_5 = 0{,}083$ „	$P_2O_5 = 0{,}0010$ „	$P_2O_5 = 0{,}0006$ „

II. Kalkreicher humoser Sandboden.

100,0 gr. Boden extrahiert mit	1000,0 gr. Boden 24 Stunden extrahiert mit 2000,0 gr.	
10 %iger Salzsäure	kohlensäurehaltigem Wasser bei 5 Atm. Druck	kohlensäurehaltigem Wasser bei norm. Druck
$K_2O = 0{,}043$ %	$K_2O = 0{,}0039$ %	$K_2O = 0{,}0016$ %
$CaO = 0{,}951$ „	$CaO = 0{,}1348$ „	$CaO = 0{,}0601$ „
$P_2O_5 = 0{,}073$ „	$P_2O_5 = 0{,}00068$ „	$P_2O_5 = 0{,}00032$ „

Das bei einem Drucke von fünf Atmosphären gesättigte kohlensäurehaltige Wasser hat also ungefähr doppelt so viel in Lösung gehen lassen, als das einfach gesättigte, ist aber in seinem Lösungsvermögen erheblich hinter dem der 10 %igen Salzsäure zurückgeblieben. Bei noch weiterer Erhöhung des Druckes würde dasselbe natürlich auch ein dementsprechend noch stärkeres Lösungsvermögen bekommen.

So wurden z. B. beim Tricalciumphosphat durch Erhöhung des Druckes von 5 auf 10 Atm. fast das Doppelte der Phosphorsäure und des Kalkes und bei dem zu diesem Versuche verwendeten oben erwähnten Sandboden die Hälfte mehr in Lösung bekommen, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist.

Vergleichende Versuche über das Löslichkeitsvermögen des kohlensäurehaltigen Wassers bei einem Drucke von 5 Atmosphären und bei einem solchen von 10 Atmosphären.

I. Tricalciumphosphat.

Angew. Menge in gr.	Angew. atm. Druck	Angew. Flüssigkeitsm. in gr.	Zeitdauer der Einwirkung	Gehalt an Ca O in gr.	Gehalt an P_2O_5 in gr.
1,0	5 Atm.	1000,0	1 Stunde	0,262	0,213
„	10 „	„	„	0,3633	0,317
2,0	5 „	„	„	0,3370	0,283
„	10 „	„	„	0,5420	0,491
3,0	5 „	„	„	0,427	0,381
„	10 „	„	„	0,6823	0,635

II. Leichter Sandboden von der Versuchsstation in Rostock.

1000,0 gr. Boden 24 Stunden extrahiert mit 2000,0 gr. kohlensäurehaltigen Wassers bei

5 Atm. Druck	10 Atm. Druck
$K_2O = 0{,}0049\,\%$	$K_2O = 0{,}0063\,\%$
$CaO = 0{,}0345$ „	$CaO = 0{,}0592$ „
$P_2O_5 = 0{,}0010$ „	$P_2O_5 = 0{,}0015$ „

Indessen schien es angezeigt, von einer weiteren Erhöhung des Druckes über 5 Atm. hinaus bei dieser neuen Methode aus dem Grunde abzusehen, weil sich dann erhebliche technische Schwierigkeiten bei der Filtration ergeben.

1 b. Versuche zur Ermittelung der am vorteilhaftesten anzuwendenden Boden- und Flüssigkeitsmengen bei der Bestimmung der assimilierbaren Pflanzennährstoffe mittels Kohlensäure.

War aus vorgenannten Gründen die Anwendung eines Druckes von 5 Atmosphären geboten, so galt es jetzt, die Boden- und Flüssigkeitsmengen zu bestimmen, die für die Bodenuntersuchung mittels Kohlensäure in Anwendung zu bringen sind. So wurde denn experimentell in der Weise vorgegangen, dass zunächst 200,0 gr. Boden, dann 500,0 gr. und zuletzt 1000,0 gr. mit 1 Liter kohlensäurehaltigem Wasser 24 Stunden lang bei einem Drucke von 5 Atm. extrahiert wurden.

Dass nun mit der Vermehrung der angewandten Substanzmengen auch eine solche der erhaltenen Extraktmengen Hand in Hand gehen würde, war ja ersichtlich, es sollte durch diese Versuche auch nur festgestellt werden, bis zu welchem niedrigsten Mengenverhältnis man hinuntergehen konnte, um selbst bei ärmeren Böden dermassen grosse Zahlen zu bekommen, dass man mit ihnen rechnen konnte und ihre Werte nicht innerhalb der unvermeidlichen Analysenfehlergrenze zu liegen kamen. Als Versuchsboden gelangte wieder der der Versuchsstation entnommene Sandboden zur Anwendung, indem er in der oben angegebenen Weise behandelt wurde. Die Resultate aus diesen Untersuchungen sind in folgender Tabelle niedergelegt.

Vergleichende Übersicht über das Löslichkeitsvermögen des kohlensäurehaltigen Wassers unter Verwendung verschiedener Boden- und Flüssigkeitsmengen.

Versuchsboden: Leichter Sandboden von der Versuchsstation Rostock.

200,0 gr. Boden bei 5 Atm. 24 Stunden extrahiert mit		**500,0** gr. Boden bei 5 Atm. 24 Stunden extrahiert mit		**1000,0** gr. Boden bei 5 Atm. 24 Stunden extrahiert mit	
1000,0 gr. Wasser	2000,0 gr Wasser	1000,0 gr Wasser	2000,0 gr Wasser	1000,0 gr Wasser	2000,0 gr Wasser
K_2O = 0,0005 %	K_2O = 0,0008 %	K_2O = 0,0009 %	K_2O = 0,0012 %	K_2O = 0,0008 %	K_2O = 0,0049 %
CaO = 0,0006 „	CaO = 0,0012 „	CaO = 0,0015 „	CaO = 0,0056 „	CaO = 0,0063 „	CaO = 0,0345 „
P_2O_5 = 0,0001 „	P_2O_5 = 0,0003 „	P_2O_5 = 0,0002 „	P_2O_5 = 0,0005 „	P_2O_5 = 0,0005 „	P_2O_5 = 0,0019 „

Die angewandte Menge von 200,0 gr. Boden lieferte entschieden zu niedrige, innerhalb der Analysenfehlergrenze liegende Zahlen und konnte für die praktische Anwendung garnicht in Betracht kommen. Auch bei einer Verwendung von 500,0 gr. Boden beziffern sich die in Prozenten ausgedrückten Zahlenwerte bisweilen kaum noch auf einige Milligramme, so dass es zweckentsprechender schien, ein für alle Male als Einheitsmenge 1000,0 gr. Boden und 2000,0 gr. Wasser für die nachfolgenden Versuche festzusetzen.

Bemerkenswert ist es noch, dass bei Anwendung grösserer Substanzmengen ein relativ höherer Prozentgehalt an Nährstoffen in Lösung geht.

1 c. Versuche zur Ermittelung der günstigsten Zeitdauer der Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers auf den zu untersuchenden Boden.

Allen bisher angeführten Untersuchungen liegt eine Durchschnittszeit von 24 stündiger Dauer der Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers auf die Bodenprobe zu Grunde, für deren Beibehaltung nach dem Ergebnis der zu diesem Zwecke unternommenen speziellen Versuche berechtigte Gründe vorlagen. Die doppelte Zeitdauer hatte nämlich nur ein ganz geringes Plus gegenüber der einfachen von 24 Stunden ergeben und ist deshalb eine noch weitere Verlängerung der Extraktion nicht von massgebender Bedeutung. Als Versuchsboden zur Ermittelung dieser Tatsachen wurde ebenfalls der wiederholt erwähnte Sandboden benutzt; seine Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Vergleichende Übersicht über das Löslichkeitsvermögen des kohlensäurehaltigen Wassers bei verschiedener Zeitdauer der Einwirkung auf die Bodenprobe.

Versuchsboden: Leichter Sandboden von der Versuchsstation.

200,0 gr. Boden mit 2000,0 gr. Wasser bei 5 Atm. extrahiert.		**500,0** gr. Boden mit 2000,0 gr. Wasser bei 5 Atm. extrahiert.		**1000,0** gr. Boden mit 2000,0 gr. Wasser bei 5 Atm. extrahiert.	
24 Stunden	48 Stunden	24 Stunden	48 Stunden	24 Stunden	48 Stunden
K_2O = 0,0008 %	K_2O = 0,0008 %	K_2O = 0,0012 %	K_2O = 0,0020 %	K_2O = 0,0049 %	K_2O = 0,0050 %
CaO = 0,0012 „	CaO = 0,0015 „	CaO = 0,0056 „	CaO = 0,0079 „	CaO = 0,0345 „	CaO = 0,0357 „
P_2O_5 = 0,0003 „	P_2O_5 = 0,0003 „	P_2O_5 = 0,0005 „	P_2O_5 = 0,0006 „	P_2O_5 = 0,0010 „	P_2O_5 = 0,0012 „

2. Gang und Beschreibung der Methode.

Nachdem nunmehr im Vorhergehenden die wesentlichsten Punkte und Einzelheiten zur Ausführung der neuen Methode ergründet und festgelegt sind, möge jetzt eine kurze zusammenhängende Beschreibung über den Gang und Verlauf derselben erfolgen:

1000,0 gr. des lufttrockenen und (entsprechend der Vorschrift des Verbandes der deutschen Versuchsstationen) durch ein 1 mm Sieb geschlagenen Bodens werden in den vorher beschriebenen Apparat getan, mit der erforderlichen Menge destillierten Wassers von 2000,0 gr. übergossen und der Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers 24 Stunden ausgesetzt. Während des Tages schüttelt man den Apparat stündlich um und lässt die Flüssigkeit während der Nacht durch Absetzen sich klären. Am nächsten Tage filtriert man sie dann durch das an den Abflusshahn angeschraubte Asbestfilter ab.

Hierbei ist zu bemerken, dass das Abflussrohr etwas über dem abgesetzten Boden stehen muss, damit es sich nicht verstopfen kann. Bei lehmigen und humosen Böden ist ausserdem die Asbesteinlage des Filters einige Male zu erneuern, weil sie durch gallertige Kieselsäure im Verlaufe der Filtration etwas undurchlässig gemacht wird.

1200,0 cbm des abfiltrierten Extraktes dampft man in einer Porzellanschale unter Zusatz von etwas Salpetersäure bis auf 300,0 cbm ein und bestimmt in je 100,0 des konzentrierten Filtrates nach den bekannten Methoden das Kalium, den Kalk und die Phosphorsäure.

3. Anwendung der Kohlensäure-Methode auf bekannte Versuchsböden zur Ermittelung der Wertzahlen.

Wollte man nun mit den durch Kohlensäureextraktion erhaltenen relativen Analysenzahlen eine Beziehung zu

den tatsächlichen Verhältnissen im Erdboden herstellen und vergleichen, ob man durch Kenntnis derselben einen Beitrag zur Beantwortung der Frage liefern kann: „In wie weit ist man imstande, durch die Analyse des Bodens Rückschlüsse auf das Düngebedürfnis der anzubauenden Pflanzen zu ziehen und stehen die Ergebnisse der chemischen Untersuchung mit den tatsächlichen Verhältnissen, wie sie durch die Praxis des Landwirtschaftsbetriebes auf Grund jahrelanger Betrachtungen festgestellt sind, im Einklang?“, so war es erforderlich, nur solche Bodenarten, deren Erträge und Reaktionsfähigkeit gegen verschiedene künstliche Düngemittel durch längere, praktische Beobachtung ermittelt waren, mit dem betreffenden Lösungsmittel zu behandeln. Die Auswahl dieser Böden wurde in der Weise getroffen, dass sich unter ihnen reiche und deshalb fruchtbare, mittelmässige und arme befanden. Während also der fruchtbare das Optimum, der mittelmässige den Minimalgehalt an Nährstoffen anzeigte, konnten auf diese Weise die Wertzahlen ermittelt werden, die für die Klassifizierung der einzelnen Böden in Anwendung zu bringen sind.

Die Beschaffung oben erwähnter Böden verursachte allerdings etwas Schwierigkeiten. Zwar stellte Herr Geh. Ökonomierat Prof. Dr. Heinrich das vorhandene Material der Rostocker Versuchsstation bereitwilligst zur Verfügung und gab auch in liebenswürdiger Weise Auskunft über die Bewirtschaftung und das Verhalten derselben gegen künstlische Düngemittel, aber die Anzahl dieser Böden war nicht gross genug, um auf Grund der aus ihnen gewonnenen Resultate die angenommene Behauptung schon als bewiesen ansehen zu können.

Durch gütiges Entgegenkommen einiger Landherren der näheren Umgebung Rostocks wurden noch einige Böden, deren Geschichte den Besitzern bekannt war, zu diesen Versuchen gewonnen, so dass schliesslich ein genügendes Beweissmaterial zur Stelle war.

Der hiesigen Versuchsstation wurden drei Bodenarten entnommen, die der besseren Unterscheidung wegen mit Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3 bezeichnet werden mögen.

Boden Nr. 1 ist ein leichter Sandboden, der sich, abgesehen vom Stickstoffgehalt, der ja hierbei nicht in Betracht kommt, in gutem Nährstoffzustande befindet. Gegen künstliche mineralische Düngemittel ist er indifferent und liefert, nur mit Salpeter gedüngt, durchaus gute Durchschnittsernten. Eine Analyse desselben, nach der bisher gebräuchlichen Art mit 10 %iger Salzsäure und nach der neuen Kohlensäure-Methode ausgeführt, ergab folgende für uns hier in Betracht kommende Resultate:

Salzsäureauszug:	Kohlensäureauszug:
$K_2O = 0{,}1409$ %,	$K_2O = 0{,}0074$ %,
$CaO = 0{,}1276$ „	$CaO = 0{,}0123$ „
$P_2O_5 = 0{,}1549$ „	$P_2O_5 = 0{,}0015$ „

Boden Nr. 2 ist ebenfalls ein leichter Sand-, aber ein Untergrundboden, der hinsichtlich seines Nährstoffzustandes dem ersten sehr ähnelt, indem er ebenfalls, was künstliche Düngemittel betrifft, nur auf Salpeter reagiert, mit anderen Nährstoffen aber in reichlicher Menge versehen ist. Durch die Analyse konnten in ihm folgende Mengen festgestellt werden:

Salzsäureauszug:	Kohlensäureauszug:
$K_2O = 0{,}0720$ %,	$K_2O = 0{,}0049$ %,
$CaO = 0{,}1758$ „	$CaO = 0{,}0345$ „
$P_2O_5 = 0{,}0832$ „	$P_2O_5 = 0{,}0010$ „

Boden Nr. 3 ist ein sehr kaliarmer, aber ungemein kalkreicher, eisenschüssiger Boden, der auf Kalidüngung energisch reagiert, sich indessen wegen seines hohen Feuchtigkeitsgehaltes und des dadurch bedingten starken Graswuchses als Kulturboden nicht eignet.

Die Analysenergebnisse sind folgende:

Salzsäureauszug:	Kohlensäureauszug:
K_2O = 0,0326 %,	K_2O = 0,00057 %,
CaO = 10,7979 „	CaO = 0,1511 „
P_2O_5 = 0,2333 „	P_2O_5 = 0,0017 „

In diesem Boden haben wir zugleich ein sehr treffendes Beispiel für die Brauchbarkeit der Methode und die Möglichkeit ihrer Anwendung selbst bei sehr kalkreichen Böden. Auf Grund unserer Voruntersuchungen mussten wir annehmen, dass gerade hier bei diesem Boden der grosse Kalkgehalt einen ungünstigen Einfluss auf die Lösbarkeit der Phosphorsäure ausüben würde, aber wie wir aus dem Analysenbefunde erkennen können, entspricht die in Lösung gegangene Phosphorsäuremenge durchaus den tatsächlichen auf Grund praktischer Erfahrungen ermittelten Verhältnissen, denn der Boden ist sehr reich an Phosphorsäure und eine Phosphatdüngung ohne jegliche Wirkung.

Es lässt sich zwar immerhin ein Einfluss des Kalkes auf die Phosphorsäurelösung konstatieren, der in einer kleinen Verschiebung der Mengenverhältnisse zu Ungunsten der Phosphorsäure zum Ausdruck kommt, aber dieser Umstand gereicht der Kohlensäure-Methode nur zum Vorteil, insofern, als er die praktischen Erfahrungen in diesem Punkte bestätigt. Hauptsache bleibt indessen für uns, dass durch das Untersuchungsergebnis dieses Bodens die Brauchbarkeit der Kohlensäure auch bei kalkreichen Böden ihre Bestätigung gefunden hat.

Boden Nr. 4 ist ein dem Gute Neuendorf bei Rostock entnommener humoser Sandboden, der ebenfalls zur Prüfung der Brauchbarkeit der Kohlensäure-Methode sehr geeignet war. Ursprünglich arm an Kalk, erhielt er durch Düngung mit Kalkschlamm eine Anreicherung an diesem Bestandteil, die indessen nicht den gewünschten Erfolg hatte, vermutlich, weil inzwischen ein Mangel an

Phosphorsäure entstanden war und man nicht für die nötige Zufuhr des Düngemittels in ausreichendem Masse Sorge getragen hatte. Der Phosphorsäuremangel ergibt sich nämlich deutlich aus der Analyse, denn der Gehalt von 0,00068 % bleibt hinter dem Minimum zurück.

Salzsäureauszug:	Kohlensäureauszug:
K_2O = 0,043 %	K_2O = 0,0039 %
CaO = 0,951 „	CaO = 0,1340 „
P_2O_5 = 0,075 „	P_2O_5 = 0,00068 „

Boden Nr. 5 war ein leichter Sandboden aus der Besitzung des Herrn Erbpächters Behncke-Zernin und hatte viele Jahre hindurch die allerschlechtesten Erträge geliefert. Bei näherer Untersuchung erwies er sich als im höchsten Grade kalkbedürftig, und eine im darauf folgenden Jahre vorgenommene Kalkung hatte denn auch den gewünschten Erfolg. Durch die Analyse sind folgende Mengen an Nährstoffen festgestellt worden:

Salzsäureauszug:	Kohlensäureauszug:
K_2O = 0,1362 %	K_2O = 0,0064 %
CaO = 0,0582 „	CaO = 0,0073 „
P_2O_5 = 0,0694 „	P_2O_5 = 0,0009 „

Boden Nr. 6 stellte Herr Erbpächter Jürss aus Petersdorf in liebenswürdiger Weise zur Verfügung. Es war ein lehmiger Sandboden, der bei reichlichem Kalkgehalt einen Mangel an Phosphorsäure und Kali aufwies. Die Analyse ergab:

Salzsäureauszug:	Kohlensäureauszug:
K_2O = 0,046 %	K_2O = 0,0028 %
CaO = 0,557 „	CaO = 0,0388 „
P_2O_5 = 0,050 „	P_2O_5 = 0,0006 „

Die Böden Nr. 7 und 8, welche dem Gute Gr. Welzin bei Renzow entnommen waren, befanden sich teils in ausreichendem Nährstoffzustande, teils in gutem. Nr. 7 besass bei einem überreichen Gehalt an Kalk einen

guten Gehalt an Phosphorsäure, und Nr. 8 enthielt beide Nährstoffe in etwas weniger reichlich, aber doch ausreichender Menge. Ihre Analysen weisen folgende Mengen auf:

Boden Nr. 7.

Salzsäureauszug:	Kohlensäureauszug:
$K_2O = 0{,}100$ %	$K_2O = 0{,}0055$ %
$CaO = 0{,}449$ „	$CaO = 0{,}0463$ „
$P_2O_5 = 0{,}143$ „	$P_2O_5 = 0{,}0013$ „

Boden Nr. 8.

Salzsäureauszug:	Kohlensäureauszug:
$K_2O = 0{,}065$ %	$K_2O = 0{,}0032$ %
$CaO = 0{,}267$ „	$CaO = 0{,}0202$ „
$P_2O_5 = 0{,}058$ „	$P_2O_5 = 0{,}0006$ „

Bei allen soeben angeführten Böden stehen Kohlensäure- und Salzsäureextrakt in enger Beziehung zu einander. Wollen wir daher die auf den Kohlensäureauszug anzuwendenden Wertzahlen ermitteln, so werden wir uns diese Aufgabe ungemein erleichtern, wenn wir hierbei von den bekannten Tatsachen des salzsauren Extraktes ausgehen. Seine Wertzahlen liegen, wie auf Grund jahrelanger Beobachtungen und Erfahrungen von Herrn Geh. Ö.-R. Prof. Heinrich[1] festgestellt ist, in den Kulturböden des norddeutschen Schwemmlandes (Alluvium und Diluvium) wie folgt:

Optimum: für	Minimum: für
K_2O zwischen 0,1—0,2.	K_2O bei 0,05.
CaO zwischen 0,2—0,5.	CaO bei 0,1.
P_2O_5 zwischen 0,1—0,2.	P_2O_5 bei 0,08.

Dies bedeutet soviel, dass sich der Nährstoffgehalt bei Böden in guter Kultur innerhalb der für das Optimum angegebenen Grenzen bewegen muss. Der Boden bedarf

[1] Vergl. Biedermanns Zentralblatt für Agrikultur-Chemie, 1892, S. 309.

in diesem Falle zur Erzielung einer guten Ernte keiner weiteren Zufuhr von Düngemitteln, denn die Erfahrungen haben gelehrt, dass ein Überschreiten der äussersten Grenze des Optimums nur eine Luxuskonsumtion zur Folge hat.

Bleibt der Nährstoffgehalt aber hinter dem oben erwähnten Optimum zurück, so erweist sich der Boden für das betreffende zugeführte Düngemittel im hohen Grade empfänglich, und diese Empfänglichkeit nimmt in dem Masse zu, als sich der Gehalt an Nährstoffen dem Minimum nähert oder unter dasselbe hinabsinkt.

Vergleichen wir also jetzt das Salzsäureextrakt oben erwähnter Böden, von dem wir wissen, dass seine Wertzahlen zu den tatsächlichen Bodenerträgen im Verhältnis stehen, mit dem Kohlensäureauszug und suchen wir seine Werte auch auf ihn zu übertragen; auf diese Weise wird es uns möglich sein, unter Zugrundelegung bekannter Zahlenbegriffe auch in ihm die Wertzahlen zu ermitteln, die als Optimum und Minimum der nach der neuen Kohlensäure-Methode analysierten Böden zu betrachten sind.

Die Analyse vom Boden Nr. 1 hatte folgende Resultate ergeben:

Salzsäureauszug:	Kohlensäureauszug:
$K_2O = 0{,}1409$ %	$K_2O = 0{,}0074$ %
$CaO = 0{,}1276$ „	$CaO = 0{,}0123$ „
$P_2O_5 = 0{,}1549$ „	$P_2O_5 = 0{,}0015$ „

Der Boden befindet sich, wie wir wissen, in gutem Nährstoffzustande, denn sein Vorrat an Kali von 0,1409 % liegt gerade in der Mitte des für Kali angegebenen Optimums von 0,1—0,2. Geht also durch die Kohlensäure 0,0074 % in Lösung, so muss auch diese Zahl unfähr die Mitte des dem Kohlensäureauszuge zu Grunde liegenden Optimums bilden, welches sich dann etwa, ähnliche Verhältnisse wie bei der Salzsäure vorausgesetzt, zwischen 0,005—0,01 bewegen würde.

Einem Gehalte an Kalk von 0,1276 % des Salzsäureextraktes, der fast an das Minimum von 0,1 grenzt, entspricht im kohlensauren Auszuge ein solcher von 0,01236 %; sein Minimum könnten wir demnach ungefähr mit 0,01 in Aussicht nehmen. Die Phosphorsäuremenge im salzsauren Extrakt von 0,154 % liegt in der Mitte ihres Optimums, liefert daher das kohlensaure Extrakt 0,0015 % P_2O_5, so wird auch diese Zahl als die Mitte seines Optimums anzusehen und dieses dem salzsauren Auszuge entsprechend in 0,001—0,002 annähernd begrenzt sein. Boden Nr. 8 hatte folgende Analysenresultate ergeben:

Salzsäureauszug:	Kohlensäureauszug:
K_2O = 0,065 %	K_2O = 0,0032 %
CaO = 0,267 „	CaO = 0,0202 „
P_2O_5 = 0,058 „	P_2O_5 = 0,0006 „

Die Kalimenge im salzsauren Extrakt von 0,065 kommt dem Minimum von 0,05 sehr nahe und würde vielleicht einem Minimalgehalte von 0,001 des kohlensauren Auszuges entsprechen, während sich für den Kalk die Optimalgrenze zwischen 0,02—0,05 bewegen und für die Phosphorsäure ein Minimum von 0,0008 ergeben würde, wenn wir die Verhältnisse des Salzsäure-Auszuges in entsprechender Weise auf den Kohlensäure-Auszug übertragen.

Diese Begrenzung der Wertzahlen beruht natürlich vorläufig nur auf oberflächlicher Schätzung, erst bei der Prüfung sämtlicher anderer Böden wird es sich herausstellen, ob sie in diesen Grenzen aufrecht zu erhalten sind oder einer Modifikation bedürfen. Um diese Prüfung zu erleichtern und das Material besser übersehen zu können, wird es von Vorteil für den Leser sein, im Anschluss an diese soeben besprochenen Tatsachen eine tabellarische Zusammenstellung sämtlicher Analysenergebnisse aus den Versuchsböden folgen zu lassen. In dieser Tabelle ist dem Salzsäure-Extrakt das kohlensaure gegenübergestellt und die Ermittelung seiner Wertzahlen in der oben erwähnten Weise vollzogen worden.

Boden Nr. 1 (kali- u. phosphorsäurereich, kalkarm).

Salzsäure-Extrakt:			Kohlensäure-Extrakt:		
	Optimum	Minimum		Optimum	Minimum
K_2O = 0,140 %	0,1—0,2	0,05	K_2O = 0,0074 %	0,005—0,01	0,001
CaO = 0,127 „	0,2—0,5	0,1	CaO = 0,0123 „	0,02 —0,05	0,01
P_2O_5 = 0,154 „	0,1—0,2	0,08	P_2O_5 = 0,0015 „	0,001—0,002	0,0008.

Boden Nr. 2 (mässiger Gehalt an allen Nährstoffen).

	Optimum	Minimum		Optimum	Minimum
K_2O = 0,072 %	0,1—0,2	0,05	K_2O = 0,0049 %	0,005—0,01	0,001
CaO = 0,175 „	0,2—0,5	0,1	CaO = 0,0345 „	0,02 —0,05	0,02
P_2O_5 = 0,083 „	0,1—0,2	0,08	P_2O_5 = 0,0010 „	0,001—0,002	0,0008

Boden Nr. 3 (sehr kaliarm, kalk- und phosphorsäurereich).

	Optimum	Minimum		Optimum	Minimum
K_2O = 0,032 %	0,1—0,2	0,05	K_2O = 0,00057 %	0,005—0,01	0,001
CaO = 10,797 „	0,2—0,5	0,1	CaO = 0,1511 „	0,02 —0,05	0,01
P_2O_5 = 0,233 „	0,1—0,2	0,08	P_2O_5 = 0,0017 „	0,001—0,002	0,0008.

Boden Nr. 4 (kali- und phosphorsäurearm, kalkreich).

	Optimum	Minimum		Optimum	Minimum
K_2O = 0,043 %	0,1—0,2	0,05	K_2O = 0,0039 %	0,005—0,01	0,001
CaO = 0,951 „	0,2—0,5	0,1	CaO = 0,1348 „	0,02 —0,05	0,01
P_2O_5 = 0,073 „	0,1—0,2	0,08	P_2O_5 = 0,00068 „	0,001—0,002	0,0008.

Boden Nr. 5 (kalireich, kalk- und phosphorsäurearm).

	Optimum	Minimum		Optimum	Minimum
K_2O = 0,1362 %	0,1—0,2	0,05	K_2O = 0,0064 %	0,005—0,01	0,001
CaO = 0,0582 „	0,2—0,5	0,1	CaO = 0,0073 „	0,02 —0,05	0,01
P_2O_5 = 0,0694 „	0,1—0,2	0,08	P_2O_5 = 0,00092 „	0,001—0,002	0,0008.

Boden Nr. 6 (kalkreich, kali- und phosphorsäurearm).

	Optimum	Minimum		Optimum	Minimum
K_2O = 0,046 %	0,1—0,2	0,05	K_2O = 0,0028 %	0,005—0,01	0,001
CaO = 0,557 „	0,2—0,5	0,1	CaO = 0,0488 „	0,02 —0,05	0,01
P_2O_5 = 0,050 „	0,1—0,2	0,08	P_2O_5 = 0,00063 „	0,001—0,002	0,0008.

Boden Nr. 7 (Kaligehalt mässig, kalk- und phosphorsäurereich).

Salzsäure-Extrakt:	Optimum	Minimum	Kohlensäure-Extrakt:	Optimum	Minimum
K_2O = 0,100 %	0,1—0,2	0,05	K_2O = 0,0055 %	0,005—0,01	0,0001
CaO = 0,449 „	0,2—0,5	0,1	CaO = 0,0463 „	0,02 —0,05	0,01
P_2O_5 = 0,143 „	0,1—0,2	0,08	P_2O_5 = 0,0013 „	0,001—0,002	0,0008.

Boden Nr. 8 (kali- und phosphorsäurearm, kalkreich).

	Optimum	Minimum		Optimum	Minimum
K_2O = 0,065 %	0,1—0,2	0,05	K_2O = 0,0032 %	0,005—0,01	0,001
CaO = 0,267 „	0,2—0,5	0,1	CaO = 0,0202 „	0,02 —0,05	0,01
P_2O_5 = 0,058 „	0,1—0,2	0,08	P_2O_5 = 0,00068 „	0,001—0,002	0,0008.

Obwohl bei allen in dieser Tabelle vereinigten Böden die für die einzelnen Nährsalze ursprünglich in Aussicht genommenen Wertzahlen in ihren oben festgelegten Grenzen ziemlich präcisiert erscheinen, so soll dennoch an einer Reihe anderer Böden diese Prüfung fortgesetzt und weitere Bestätigung finden.

Zwar ist es nicht möglich, bei diesen nunmehr folgenden Böden genaue Angaben über ihren wahren kulturellen Wert zu machen, doch, soweit bekannt, geben die salzsauren relativen Analysenzahlen die wirklichen Verhältnisse so wieder, wie sie in ihnen zum Ausdruck gelangen. Die Böden entstammen sämtlich dem Gute Langensee bei Bützow und sind teils reine Sandböden, teils lehmigen, humosen Charakters.

Boden Nr. 9 (kaliarm, kalk- und phosporsäurereich).

Salzsäure-Extrakt:	Optimum	Minimum	Kohlensäure-Extrakt:	Optimum	Minimum
K_2O = 0,030 %	0,1—0,2	0,05	K_2O = 0,0028 %	0,005—0,01	0,001
CaO = 0,272 „	0,2—0,5	0,1	CaO = 0,0201 „	0,02 —0,05	0,01
P_2O_5 = 0,113 „	0,1—0,2	0,08	P_2O_5 = 0,0010 „	0,001—0,002	0,0008.

Boden Nr. 10 (kaliarm, kalk- und phosphorsäurereich).

	Optimum	Minimum		Optimum	Minimum
K_2O = 0,042 %	0,1—0,2	0,05	K_2O = 0,0038 %	0,005—0,01	0,001
CaO = 0,207 „	0,2—0,5	0,1	CaO = 0,0189 „	0,02 —0,05	0,01
P_2O_5 = 0,108 „	0,1—0,2	0,08	P_2O_5 = 0,0009 „	0,001—0,002	0,0008.

Boden Nr. 11 (kali- und phosphorsäurearm, Kalkgehalt mässig).

Salzsäure-Extrakt:	Optimum	Minimum	Kohlensäure-Extrakt.	Optimum	Minimum
$K_2O = 0{,}031$ %	0,1—0,2	0,05	$K_2O = 0{,}0029$ %	0,005—0,01	0,001
$CaO = 0{,}188$ „	0,2—0,5	0,1	$CaO = 0{,}0160$ „	0,02 —0,05	0,01
$P_2O_5 = 0{,}061$ „	0,1—0,2	0,08	$P_2O_5 - 0{,}0007$ „	0,001—0,002	0,0008.

Boden Nr. 12 (kali-, kalk- und phosphorsäurereich).

	Optimum	Minimum		Optimum	Minimum
$K_2O = 0{,}106$ %	0,1—0,2	0,05	$K_2O = 0{,}0062$ %	0,005—0,01	0,001
$CaO = 2{,}534$ „	0,2—0,5	0,1	$CaO = 0{,}1230$ „	0,02 —0,05	0,01
$P_2O_5 = 0{,}169$ „	0,1—0,2	0,08	$P_2O_5 = 0{,}0014$ „	0,001—0,002	0,0008.

Boden Nr. 13 (kaliarm, kalk- und phosphorsäurereich).

	Optimum	Minimum		Optimum	Minimum
$K_2O = 0{,}049$ %	0,1—0,2	0,05	$K_2O = 0{,}0041$ %	0,005—0,01	0,001
$CaO = 5{,}580$ „	0,2—0,5	0,1	$CaO = 0{,}1650$ „	0,02 —0,05	0,01
$P_2O_5 = 0{,}190$ „	0,1—0,2	0,08	$P_2O_5 - 0{,}0017$ „	0,001—0,002	0,0008.

Boden Nr. 14 (kaliarm, kalk- und phosphorreich).

	Optimum	Minimum		Optimum	Minimum
$K_2O = 0{,}043$ %	0,1—0,2	0,05	$K_2O = 0{,}0051$ %	0,005—0,01	0,001
$CaO = 3{,}275$ „	0,2—0,5	0,1	$CaO = 0{,}061$ „	0,02 —0,05	0,01
$P_2O_5 = 0{,}162$ „	0,1—0,2	0,08	$P_2O_5 = 0{,}0015$ „	0,001—0,002	0,0008.

Auch auf alle diese Böden lassen sich die oben erwähnten Wertzahlen in Anwendung bringen und so werden sie hoffentlich in ihrer jetzigen Begrenzung eine wertvolle Grundlage für weitere Arbeiten liefern können.

Ihrer grossen Bedeutung wegen mögen sie in der vorläufig festgelegten Form hier nochmals hervorgehoben werden. Es liegt also beim Kohlensäure-Extrakt das

Optimum für	Minimum für
K_2O zwischen 0,005—0,01	K_2O bei 0,001
CaO zwischen 0,02 —0,05	CaO bei 0,01
P_2O_5 zwischen 0,001—0,002	P_2O_5 bei 0,0008.

Die grösste Differenz mit der Salzsäure-Methode hat sich bei der Phosphorsäure ergeben, sie beträgt nämlich

nur $^1/_{100}$ derjenigen der salzsauren Extraktmenge; ihm folgt das Kali mit $^1/_{20}$ und schliesslich der Kalk, der in den häufigsten Fällen ungefähr den 10. Teil ausmacht. Es fragt sich nun weiter, sind diese Mengen, welche durch das bei 5 Atm. gesättigte kohlensäurehaltige Wasser in Lösung gehen und die als assimilierbare Nährstoffe im Boden zu betrachten sind, nun aber auch, auf die natürlichen Verhältnisse übertragen, als eine für die Pflanzenernährung ausreichende Menge zu betrachten?

Wir wollen zur Prüfung dieser Frage einmal die angeführten Zahlengrössen in ihre wirklichen Grössenmengen übertragen.

Nehmen wir wiederum zum Beweise den Boden Nr. 1, dessen Kohlensäure-Extrakt folgende Zahlenwerte aufwies:

$K_2O = 0{,}0074$ %,
$CaO = 0{,}0123$ „
$P_2O_5 = 0{,}0015$ „

In 1000,0 gr Boden sind demnach folgende in Grammen ausgedrückte Mengen enthalten: $K_2O = 0{,}074$ gr; $CaO = 0{,}123$ gr; $P_2O_5 = 0{,}015$ gr. Das macht für 1 Liter (ungefähr 1250,0 gr Boden) an $K_2O = 0{,}0925$ gr; $CaO = 0{,}154$ gr; $P_2O_5 = 0{,}019$ gr.

Die in 1 qm Bodenfläche von 10 cm Tiefe enthaltene Menge wird demnach 100 mal so gross sein und für K_2O 9,2 gr, für CaO 15,4 gr, für P_2O_5 1,9 gr betragen. Das ergibt für 1 ha an $K_2O = 92$ kg; $CaO = 154$ kg; $P_2O_5 = 19$ kg.

Da nun aber die Ackerkrume eine Tiefe von ungefähr $^1/_4$ m besitzt, so wäre dies Resultat noch mit $2^1/_2$ zu multiplizieren, um die in einem ha vorhandene assimilierbare wirkliche Menge in Kilogrammen anzugeben.

Hiernach stellen diese sich auf 230 kg für K_2O, 385 kg für CaO und 47,5 kg für P_2O_5.

Vergleichen wir diese Mengen, welche den Pflanzen in assimilierbarer Form zur Verfügung stehen, mit der

Gesamtmenge derjenigen Nährstoffe, welche 1 ha Boden bei einer Durchschnittsernte entzogen wird.

Nach Prof. A. Rindell werden 1 ha Boden in einer Durchschnittsernte von einigen wichtigen Getreidearten folgende Nährstoffmengen entzogen.

Hafer:

P_2O_5	K_2O
Körner = 18,2 kg	Körner = 14,3 kg
Stroh = 10,6 „	Stroh = 60,3 „
S. = 28,8 kg.	S. = 74,6 kg.

Gerste:

P_2O_5	K_2O
Körner = 19,5 kg	Körner = 11,7 kg
Stroh = 6,9 „	Stroh = 36,8 „
S. = 26,4 kg.	S. = 48,5 kg.

Weizen:

P_2O_5	K_2O
Körner = 23,7 kg	Körner = 15,6 kg
Stroh = 10,6 „	Stroh = 29,0 „
S. = 34,3 kg.	S. = 44,6 kg.

Roggen:

P_2O_5	K_2O
Körner = 17,9 kg	Körner = 12,2 kg
Stroh = 14,2 „	Stroh = 44,6 „
S. = 32,1 kg.	S. = 56,8 kg.

Aus dieser Tabelle ergiebt sich also deutlich, dass die Pflanzen selbst bei erhöhteren Ansprüchen ihren Bedarf an Nährstoffen vollständig aus denjenigen Mengen decken können, welche man dem Boden durch die Kohlensäure als assimilierbare Nährstoffe zu entziehen vermag.

Schluss.

Zu vorliegender Arbeit wurde ich von Herrn Geh. Ökonomierat Prof. Dr. Heinrich vornehmlich aus dem

Grunde veranlasst, weil man allgemein erkannt hat, dass die gegenwärtig geltende Methode zur Bestimmung der Pflanzennährstoffe im Boden nicht in allen Fällen eine Beziehung zwischen den gefundenen Nährstoffmengen und der Bodenqualität aufweist und ihr Wert infolgedessen nur ein bedingter ist.

Wollten wir daher eine bessere Einsicht von dem Vorrat an wirklich assimilierbaren Pflanzennährstoffen im Boden erhalten, so mussten wir uns eines anderen Lösungsmittels bedienen. Sehr nahe lag die Vermutung, zu besseren Resultaten zu gelangen, wenn wir den Boden mit ähnlichen Auflösungsmitteln behandelten, wie solche bei der Ernährung der Pflanzen im Erdboden tätig sind. Ein solches ist die Kohlensäure. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, welche Rolle die Kohlensäure im Boden (bei der Pflanzenernährung) spielt, und in welchem Masse diejenigen Salze von ihr aufgelöst werden, welche für die Pflanzenernährung in Betracht kommen. Also werden wir auch bei einer Extraktion des Bodens mittels Kohlensäure erfahren, welche Nährstoffe (mögen diese nun entweder schon in ihm enthalten sein, oder erst bei der Einwirkung des Lösungsmittels gebildet werden) die Pflanzen aufnehmen können, und wir werden zugleich auch erfahren, ob sie sich in einem Zustande befinden, in welchem sie den Pflanzen leicht oder schwer zugänglich sind.

Trotz dieser günstigen Eigenschaften der Kohlensäure hätte sich ihre praktische Anwendung dennoch nicht ermöglichen lassen, wenn es nicht gelungen wäre, ihr durch Erhöhung des atmosphärischen Druckes ein stärkeres Lösungsvermögen für die Pflanzennährstoffe zu erteilen. Denn wie aus den Versuchen auf Seite 45 hervorgeht, wären die durch einfach gesättigtes kohlensäurehaltiges Wasser in Lösung gegangenen Nährstoff-Mengen nicht ausreichend gewesen, den Pflanzen für die Dauer einer Vegetationsperiode als Nahrung dienen zu können. Durch

Anwendung stärkeren Druckes und des dadurch erzielten grösseren Löslichkeitsvermögens der Kohlensäure sind wir aber in die Lage versetzt, durch eine chemische Untersuchung ohne wahrscheinlich erheblichere Zersetzung der Verbindungen in kurzer Zeit dasselbe zu bewirken, was vermutlich in dem Boden selbst erst nach längerer Zeit durch die Kohlensäure bewerkstelligt werden kann.

Die durch Kohlensäure unter Anwendung eines Druckes von 5 Atmosphären extrahierten Pflanzennährstoffmengen haben sich in einem Boden, der erfahrungsgemäss mit Kali, Kalk und Phosphorsäure nicht gedüngt zu werden braucht, als vollkommen hinreichend erwiesen, das Bedürfnis der Pflanzen während einer Vegetationsperiode decken zu können, so dass wir nicht fehl gehen werden in der Annahme, die auf diese Weise ermittelten Bestandteile des Bodens als unmittelbar wirksame Beförderungsmittel für die Vegetation betrachten zu können.

Hieraus ergibt sich namentlich die grosse Bedeutung der Kohlensäure-Methode für die Düngungslehre, denn die Form und der Preis der künstlichen Düngemittel verlangen, dass der Erfolg davon schon im ersten Jahre die Anwendung lohnt. Eine Analyse mittelst Kohlensäure wird dem Landmann einen richtigen Einblick in das vorhandene assimilierbare Nährstoffkapital des Bodens gestatten und ihm die Möglichkeit an die Hand geben, den im Minimum vorhandenen Nährstoff entsprechend zu vermehren und durch diese Vermehrung des einen Bestandteils auch die vorhandenen anderen Nährstoffe erst zur vollen Wirkung gelangen zu lassen.

Nachtrag.

Die Bestimmung des leicht assimilierbaren Stickstoffs im Boden.

Obwohl es ausser allem Zweifel steht, das die Pflanzen ihren Stickstoff nur aus salpetersauren Salzen aufnehmen können, so müssen wir bei der Bestimmung des leicht

assimilierbaren Stickstoffs doch auch die Ammoniaksalze mit berücksichtigen, denn sie werden verhältnismässig leicht und schnell im Boden in salpetersaure Salze übergeführt.

Allein die Bestimmung dieser schnell wirkenden Stickstoffmengen ist für den Landmann ohne besondere Bedeutung. Es wurden eine Reihe Versuche in dieser Richtung ausgeführt und durch rein empirisches Vorgehen eine Methode zur gemeinsamen Bestimmung des Ammoniak- und Salpetergehaltes im Boden ermittelt, aber die auf diese Weise erhaltenen Mengen waren in fast allen untersuchten Böden ungefähr dieselben, obwohl der gemeinschaftliche Grundboden, der gleichzeitig für Vegetationsversuche zur Ermittelung der wirksamsten Stickstoffdünger und ihrer geeignetsten Konservierung Verwendung fand, seinen Bedarf an Stickstoff in der verschiedensten Form, als Chilisalpeter, Kot, frischen Harn, alten Harn, Harn + Koth etc., erhalten hatte.

Das Ammoniak und die Salpetersäure wurden einzeln nach der allgemein üblichen Methode, beide zusammen auf folgende Weise bestimmt: 100,0 gr lufttrockener Feinerde versetzte man so lange portionsweise mit 5 %iger Salzsäure, bis eine Kohlensäureentwickelung nicht mehr wahrnehmbar war, fügte sodann die noch an 400 cbm Gesamtflüssigkeit fehlende Wassermenge hinzu, schüttelte ordentlich um und liess absetzen. In der klar abgehobenen und filtrierten Flüssigkeit wurde sodann nach Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak der Stickstoffgehalt durch Destillation ermittelt.

Die Resultate dieser Versuche sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Leichter Sandboden[1] (Gehalt an Kali, Kalk und Phosphorsäure mässig, an Stickstoff völlig unzureichend).

1. Versuchsboden ohne Stickstoffdüngung.
   a) Ammoniak-Stickstoff = 0,0018 %.
   b) Salpeter- „ = 0,0007 „
   S. = 0,0025 %.
   c) Durch vereinf. Methode ermittelter Stickstoff = 0,0031 %.
2. Versuchsboden mit Chilisalpeter gedüngt.
   a) Ammoniak-Stickstoff = 0,0028 %.
   b) Salpeter- „ = 0,0002 „
   S. = 0,0030 %.
   c) Durch vereinf. Methode ermittelter Stickstoff = 0,0035 %.
3. Versuchsboden mit Kot gedüngt.
   a) Ammoniak-Stickstoff = 0,0023 %.
   b) Salpeter- „ = 0,0004 „
   S. = 0,0027 %.
   c) Durch vereinf. Methode ermittelter Stickstoff = 0,0032 %.
4. Versuchsboden mit frischem Harn gedüngt.
   a) Ammoniak-Stickstoff = 0,0027 %.
   b) Salpeter- „ = 0,0004 „
   S. = 0,0031 %.
   c) Durch vereinf. Methode ermittelter Stickstoff = 0,0037 %.
5. Versuchsboden mit altem Harn gedüngt.
   a) Ammoniak-Stickstoff = 0,0022 %.
   b) Salpeter- „ = 0,0004 „
   S. = 0,0026 %.
   c) Durch vereinf. Methode ermittelter Stickstoff = 0,0031 %.

[1] Den nötigen Bedarf an Kali und Phosphorsäure hatte der Boden in Form von Chlorkalium und Thomasmehl erhalten.

6. Versuchsboden mit Harn + Kot gedüngt.

a) Ammoniak-Stickstoff = 0,0028 %.
b) Salpeter- „ = 0,0003 „
S. = 0,0031 %.
c) Durch vereinf. Methode ermittelter Stickstoff = 0,0035 %.

Auf Grund dieser Tatsachen sind wir also zu der Annahme berechtigt, dass wir durch die Bestimmung der schnell wirkenden Stickstoffmengen in Form von Ammoniak- und Salpetersalzen keinen Rückschluss auf das Vorhandensein ausreichenden Stickstoffmaterials im Boden machen können. Der für die Pflanzen zur Assimilation dienende Stickstoff gelangt eben entweder sofort durch die Pflanzenwurzel zur Aufnahme, oder er wird ihnen und damit zugleich auch der Bestimmung durch Auswaschen entzogen.

Gibt uns daher die Kenntnis des Ammoniak- und Salpeterstickstoffs kein richtiges Bild von der Menge des den Pflanzen voraussichtlich zur Verfügung stehenden Stickstoffmaterials, so müssen wir zu einem anderen Ausweg greifen, um auch über diesen Punkt einigermassen Aufklärung zu erlangen.

Als Bodenstickstoffquellen dienen einmal die durch Verwitterung unter dem Einfluss niederer Organismen aus Pflanzen- und Tierresten entstandenen Humusstoffe, dann die sich hauptsächlich im Kot vorfindenden unverdaulichen und unverdauten Pflanzeneiweissstoffe und die vorzugsweise durch den Harn ausgeschiedenen Amidoverbindungen. Von ihnen sind besonders die letzteren vermöge ihrer Konstitution leicht befähigt, Ammoniak abzuspalten und infolgedessen die Pflanzen mit Stickstoff zu versorgen. Aber auch aus dem, was uns über die Zersetzung der Eiweissstoffe bei chemischen und biologischen Prozessen bekannt ist, lässt sich voraussetzen, dass sich in einem gewissen Stadium der Zersetzung Verbindungen von amidoartigem Charakter bilden, die

dann einer ferneren Zersetzung unterliegen können, während die anderen widerstandsfähigeren sich ansammeln und in den Bestand der Humusstoffe treten, die zwar reich an Stickstoff sind, von dem aber alljährlich eine nur verhältnismässig kleine Menge in Salpetersäure übergeführt wird. Da nun den Laugen als starken Basen eigen ist, die schwächeren Amidbasen beim Kochen in ihre Komponenten, Säure und Ammoniak, zu zerlegen, so wäre es möglich, mit Hülfe derselben das Stickstoffmaterial im Boden in ein leichter und ein schwerer umsetzbares zu unterscheiden.

Für vorliegende Arbeit möge der Vollständigkeit halber ein Hinweis hierauf genügen.

Vorliegende Arbeit wurde in der Versuchsstation Barnsdorf bei Rostock unter Leitung und Aufsicht des Herrn Geh. Ökonomierat Professor Dr. Heinrich ausgeführt, und möge es mir gestattet sein, meinem aufrichtigsten Danke für sein mir entgegengebrachtes Interesse an dieser Stelle Ausdruck zu verleihen.